

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ANALÍTICA DO
BIOPOLÍMERO QUITOSANA FUNCIONALIZADO COM
QUELANTES HIDROXIBENZOPIRIDÍNICOS

Tese de Doutorado

Amarildo Otavio Martins

Florianópolis
2005

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ANALÍTICA DO
BIOPOLÍMERO QUITOSANA FUNCIONALIZADO COM
QUELANTES HIDROXIBENZOPIRIDÍNICOS**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ANALÍTICA DO
BIOPOLÍMERO QUITOSANA FUNCIONALIZADO COM
QUELANTES HIDROXIBENZOPIRIDÍNICOS

Amarildo Otavio Martins

Tese apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina
como requisito parcial para a obtenção
do título de Doutor em Química.

2005

À minha esposa, Lúcia
pelo apoio constante.

A meus filhos João André e Samuel

Agradecimentos

À Universidade Federal de Santa Catarina,
Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico (CNPq)
Ao orientador Dr. Valfredo Fávere
pelo acompanhamento pontual e constante
Aos professores do Curso de Pós-Graduação

A todos que direta ou indiretamente
contribuíram para a realização
desta pesquisa

“Uma descoberta, seja feita por um menino na escola ou por um cientista trabalhando na fronteira do conhecimento, é em sua essência uma questão de reorganizar ou transformar evidências, de tal forma que se possa ir além delas assim reorganizadas, rumo a novas percepções”

Jerone Bruner

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO.....	01
II. REVISÃO DA LITERATURA.....	03
1. Quitina e Quitosana.....	03
2. Trocadores iônicos.....	05
3. Resinas Quelantes.....	06
4. Hidroxibenzopiridinas	08
5. Pré-concentração e Análise por Injeção em Fluxo.....	12
III. OBJETIVOS.....	14
IV. EXPERIMENTAL.....	15
1. MATERIAIS.....	15
1.1. Reagentes e Soluções.....	15
2. EQUIPAMENTOS.....	18
3. METODOLOGIA.....	21
3.1. Formação das Microesferas Geleificadas.....	21
3.2. Impregnação por adsorção da sulfoxina nas Microesferas	23
3.3. Impregnação da sulfoxina nas Microesferas por spray-dryer.....	25
3.4. Imobilização da oxina via diazotização da quitosana.....	27
3.5. Diazotização do ácido p-amino benzóico e acoplamento do agente quelante oxina	29
3.6. Preparação da mini-coluna de pré-concentração.....	30
3.7. Sistema de pré-concentração utilizando injetor comutador.....	31
3.8. Sistema de pré-concentração utilizando válvulas solenóides.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36

4.1. Caracterização do biopolímero quitosana.....	36
4.2. Impregnação por adsorção da sulfoxina nas Microesferas.....	39
4.3. Impregnação da sulfoxina nas Microesferas por spray-dryer.....	46
4.4. Imobilização da oxina via diazotização da quitosana.....	49
4.5. Estudos de Pré-concentração.....	58
4.5.1. Pré-concentração utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do ligante sulfoxina nas microesferas de quitosana.....	59
4.5.2. Pré-concentração utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização da quitosana com o acoplamento do ligante oxina.....	79
4.5.3. Estudos de pré-concentração do íon chumbo por FIA-FAAS utilizando a resina quelante obtida pela imobilização da oxina.....	100
 V. CONCLUSÕES.....	 126
 FONTES BIBLIOGRÁFICAS.....	 127
 ANEXO.....	 134

Lista de Figuras

Figura 1.....	04
Fórmula estrutural da celulose, quitina e quitosana	
Figura 2.....	08
Estrutura das hidroxibenzopiridinas 8-hidroxiquinoleína (oxina) e 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico (sulfoxina) com as respectivas constantes de acidez (pK_a)	
Figura 3.....	22
Sistema de formação das microesferas de quitosana geleificadas: (1) Bomba peristáltica (2) Fluxo de ar comprimido (3) tubo capilar (4) Solução alcalina (5) Agitador magnético. Em destaque micrografia da microesfera de quitosana (~0,6 μ m)	
Figura 4.....	24
Cinética de adsorção por comutação em fluxo: 1- frasco em banho termostatizado contendo as microesferas de quitosana e o ligante sulfoxina sob agitação, 2-pH-metro, 03- injetor proporcional e alça de amostragem, 04- bomba peristáltica, 05- UV-Vis	
Figura 5.....	26
Desenho esquemático do aparelho do spray dryer: (1) Painel de Controle da temperatura de entrada e saída (2) Solução trabalho (3) Bomba peristáltica (4) Câmara contendo orifício 0,5 mm para formação do spray (5) Câmara de vidro sob vácuo e aquecimento da temperatura de entrada 180 °C (6) retentor de partículas 10 cm altura (7) Câmara de vidro sob vácuo e formação de ciclone (8) retentor das micropartículas (9) Filtro (10) Motor para obtenção de alto vácuo	
Figura 6.....	28
Diagrama representativo da rota sintética via diazotização da quitosana. 1- Etapa de nitrobenzilação, 2- Etapa de Reticulação, 3- Etapa de Redução, 4- Etapa de formação do sal de diazônio, 5- Acoplamento do agente quelante oxina	
Figura 7.....	30
Desenho esquemático da mini-coluna de pré-concentração: (1) tubo de polietileno (2) lã de vidro, (3) preenchimento com a resina quelante (~80 mg) (4) tubo de Teflon® (5) tubo de Tygon®	
Figura 8.....	32
Sistema de pré-concentração por injeção em fluxo acoplado à espectrometria de absorção atômica com chama com injetor comutador, (I) etapa de pré-concentração e (II) etapa de eluição: (1) controle da bomba de seringa (2) bomba de seringa (3) bomba peristáltica (4) injetor comutador contendo a mini-coluna (5) FAAS (6) monitoramento do sinal	

transiente (7) amostra (V) volume pré-concentrado

Figura 9.....	35
Sistema de pré-concentração por FIA-FAAS com válvulas solenóides (I) etapa de pré-concentração (II) etapa de eluição: (1) bomba peristáltica (2) mini-coluna (3) FAAS (4) monitoramento do sinal transiente (5) driver (6) acionamento das válvulas (A) amostra (E) eluente (R) Retorno (D) Descarte	
Figura 10.....	37
Curva de titulação potenciométrica da quitosana (450 mg) em NaOH (0,0980 mol L ⁻¹)	
Figura 11.....	38
Curva de titulação condutométrica da quitosana (205 mg) em NaOH (0,0980 mol L ⁻¹)	
Figura 12.....	40
Espectro UV-Vis. do agente quelante sulfoxina frente à variação do potencial hidrogeniônico com a presença do ponto isobéstico a potenciais hidrogeniônicos ácidos (a) e básicos (b)	
Figura 13.....	41
Perfil da cinética de adsorção do ligante sulfoxina com as microesferas de quitosana no sistema de cinética por comutação em fluxo	
Figura 14.....	42
Modelo estrutural de adsorção por impregnação do ligante sulfoxina nas microesferas de quitosana	
Figura 15.....	43
Isoterma de adsorção do ligante sulfoxina pelas microesferas de quitosana (a) e a linearização em relação à isoterma de Langmuir (b)	
Figura 16.....	45
Isoterma de fisiosorção de nitrogênio (a): quitosana na forma de pó (QTS) e microesferas de quitosana (QTSesf). Relação entre volume de poros e diâmetro médio de poros (b) da quitosana e das microesferas	
Figura 17.....	48
Micrografia eletrônica de varredura das microesferas aglutinadas (a) obtidas pela técnica de secagem por spray drying após a reticulação com glutaraldeído 2%. Diâmetro médio das microesferas 7 µm (b).	
Figura 18.....	52
Espectros de Infravermelho da resina quelante (I), quitosana (II) etapa de nitrobenzoilação (III)	

Figura 19.....	53
Espectros FT-Raman da resina quelante (I) e ligante 4-[8-hidroxiquinoleína-5-diazenil] ácido benzóico (II) obtido pela diazotização do ácido <i>p</i> -amino benzóico	
Figura 20.....	54
Isoterma de fisiosorção de nitrogênio (a) da quitosana (QTS) e resina quelante (QTSazo). Relação entre volume de poros x diâmetro médio de poros (b) da quitosana (QTS) e funcionalização via diazotização da quitosana (QTSazo)	
Figura 21.....	56
Análise Termogravimétrica (a) e Calorimetria de Varredura Diferencial (b) das amostras de quitosana (QTS) e da resina quelante obtida pela diazotização da quitosana com acoplamento da oxina (QTSazo)	
Figura 22.....	57
Difratograma de Raios-X da quitosana (QTS) e da resina quelante (QTSazo) obtida pela diazotização da quitosana com o acoplamento da oxina	
Figura 23.....	61
Efeito do potencial hidrogeniônico na pré-concentração de Cd^{2+} e Cu^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana. Parâmetros Experimentais: Concentração das amostras Cu^{2+} $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e Cd^{2+} $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$; resina quelante 80 mg; concentração do eluente $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s.; vazão do eluente $5,2 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ para Cu^{2+} e Cd^{2+}	
Figura 24.....	62
Variação dos potenciais hidrogeniônicos na pré-concentração do íon Cd^{2+} considerando pH 7,0 o potencial máximo de retenção no sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana. Parâmetros experimentais de pré-concentração: concentração da amostra de Cd^{2+} $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$; massa da resina quelante 80 mg; concentração do eluente 1 mol L^{-1} ; taxa de aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s.; vazão do eluente $5,2 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$.	
Figura 25.....	64
Efeito na vazão de pré-concentração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana. Parâmetros experimentais de pré-concentração: pH 9,0 para Cu^{2+} e pH 7,0 para Cd^{2+} ; massa da resina	

quelante 80 mg; concentração das amostras Cu^{2+} $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e Cd^{2+} $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$; concentração do eluente $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $5,2 \text{ mL min}^{-1}$

Figura 26..... 66

Efeito na concentração do eluente (HNO_3) na pré-concentração dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana. Parâmetros experimentais de pré-concentração: pH 9,0 para Cu^{2+} e pH 7,0 para Cd^{2+} ; massa da resina quelante 80 mg; conc. das amostras Cu^{2+} $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e Cd^{2+} $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $5,2 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,2 \text{ mL min}^{-1}$

Figura 27..... 67

Efeito na vazão de eluição para a pré-concentração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} no sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida pela microencapsulação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana. Parâmetros experimentais de pré-concentração: pH 9,0 para Cu^{2+} e pH 7,0 para Cd^{2+} ; conc. das amostras Cu^{2+} $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e Cd^{2+} $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$; conc. do eluente $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ Cu^{2+} e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Cd^{2+} ; tempo de leitura 20 s; vazão de pré-concentração $7,2 \text{ mL min}^{-1}$

Figura 28..... 69

Curvas de calibração dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} do sistema de pré-concentração em linha utilizando válvulas solenóides e a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana. Parâmetros experimentais: pH 9 para Cu^{2+} e pH 7,0 para Cd^{2+} ; conc. do eluente $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ para Cu^{2+} e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Cd^{2+} ; taxa de aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; pré-concentração $7,2 \text{ mL min}^{-1}$

Figura 29..... 74

Curvas de calibração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} no sistema com pré-concentração e sem pré-concentração com a resina quelante obtida pela impregnação da sulfoxina no biopolímero quitosana

Figura 30..... 76

Efeito das recuperações de íon Cu^{2+} adicionado nas amostras de água potável e Lagoa do Peri com adição e sem adição de $60,0 \mu\text{L}$ de NaCl (10% v/v). Sistema com pré-concentração utilizando a resina quelante obtida pela impregnação da sulfoxina no biopolímero quitosana

Figura 31..... 81

Efeito do potencial hidrogeniônico na pré-concentração de Cu^{2+} e Cd^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida via diazotização da

quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: conc. das amostras Cu^{2+} e Cd^{2+} $50 \mu\text{g L}^{-1}$; massa da resina quelante 80 mg; concentração do eluente Cu^{2+} $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e Cd^{2+} $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ para Cu^{2+} e Cd^{2+}

Figura 32..... 82

Variação dos potenciais hidrogeniônicos na pré-concentração de Cd^{2+} considerando pH 7,0 o potencial máximo de retenção no sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração das amostras Cd^{2+} $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$; massa da resina quelante 80 mg; conc. do eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$

Figura 33..... 85

Efeito na vazão de pré-concentração dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Potencial hidrogeniônico Cu^{2+} pH 10,0 e Cu^{2+} pH 7,0; massa da resina quelante 80 mg, concentração das amostras Cu^{2+} e Cd^{2+} $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$; conc. do eluente Cu^{2+} $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e Cd^{2+} $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $5,0 \text{ mL min}^{-1}$

Figura 34..... 86

Efeito na concentração do eluente (HNO_3) na pré-concentração dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Potencial hidrogeniônico Cu^{2+} 10,0 e Cd^{2+} 7,0; massa da resina quelante 80 mg; concentração das amostras Cu^{2+} e Cd^{2+} $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$; taxa de aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$

Figura 35..... 87

Efeito na vazão de eluição para a pré-concentração dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} no sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais: Potencial hidrogeniônico Cu^{2+} 9,0 e Cd^{2+} 7,0; concentração das amostras Cu^{2+} $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e Cd^{2+} $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$; concentração do eluente $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ Cu^{2+} e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Cd^{2+} ; taxa de aspiração do FAAS

5,0 mL min⁻¹; tempo de leitura 20 s; pré-concentração 7,0 mL min⁻¹

Figura 36	89
Estudo da interferência de NaCl na recuperação de Cu ²⁺ e Cd ²⁺ na resina quelante obtida pela diazotização da quitosana, escala linear (a) e logarítmica (b)	
Figura 37	91
Curvas de calibração dos íons Cu ²⁺ e Cd ²⁺ do sistema de pré-concentração em linha utilizando válvulas solenóides e a resina a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Potencial hidrogeniônico Cu ²⁺ 9,0 e Cd ²⁺ 7,0; concentração do eluente 2,0 mol L ⁻¹ Cu ²⁺ e 0,5 mol L ⁻¹ Cd ²⁺ ; taxa de aspiração do FAAS 5,0 mL min ⁻¹ ; tempo de leitura 20 s; vazão de pré-concentração 7,0 mL min ⁻¹	
Figura 38	94
Curvas de calibração dos íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ no sistema com pré-concentração e sem pré-concentração com a resina quelante obtida pela diazotização do biopolímero quitosana	
Figura 39	102
Sinais analíticos transientes de recuperação do íon Pb ²⁺ para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: concentração da amostra 200,0 µg L ⁻¹ ; concentração do eluente 0,5 mol L ⁻¹ ; taxa de aspiração 5,0 mL min ⁻¹ ; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente 6,0 mL min ⁻¹ ; vazão de pré-concentração 7,0 mL min ⁻¹ ; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL	
Figura 40	103
Efeito do potencial hidrogeniônico na pré-concentração de Pb ²⁺ para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra 200,0 µg L ⁻¹ ; concentração do eluente 0,5 mol L ⁻¹ ; taxa de aspiração 5,0 mL min ⁻¹ ; tempo de leitura 15 s.; vazão do eluente 6,0 mL min ⁻¹ ; vazão de pré-concentração 6,0 mL min ⁻¹ ; volume pré-concentrado 9,8 mL	
Figura 41	104
Análise dos potenciais hidrogeniônicos considerando a máxima recuperação na pré-concentração de Pb ²⁺ em pH 7. Sistema controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente	

quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$; concentração do eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 15 s ; vazão do eluente $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada $9,8 \text{ mL}$

Figura 42..... 107

Efeito na vazão de pré-concentração do íon Pb^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$; pH 7; concentração do eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s ; vazão do eluente $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada $9,8 \text{ mL}$

Figura 43..... 108

Efeito na concentração do eluente (HNO_3) na pré-concentração do íon Pb^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Potencial hidrogeniônico 7,0; tempo de leitura 20 s ; vazão do eluente $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada $9,8 \text{ mL}$

Figura 44..... 109

Efeito na vazão de eluição do íon Pb^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: concentração da amostra $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$; potencial hidrogeniônico 7,0; concentração do eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura de 20 s ; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada $9,8 \text{ mL}$

Figura 45..... 111

Efeito da presença do NaCl na pré-concentração do íon Pb^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$; potencial hidrogeniônico 7,0; concentração do eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s ; vazão do eluente $4,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada $9,8 \text{ mL}$

- Figura 46.....** 112
 Efeito do volume do tampão na pré-concentração do íon Pb^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $200,0 \mu g L^{-1}$; potencial hidrogeniônico 7,0; concentração do eluente $0,5 mol L^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 mL min^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $4,0 mL min^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 mL min^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL
- Figura 47.....** 115
 Efeito da adição do íon bário na pré-concentração por recuperação do íon Pb^{2+} nas amostras de água potável, água mineral e água de um lago no sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $90,0 \mu g L^{-1}$; potencial hidrogeniônico 7,0; concentração do eluente $0,5 mol L^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 mL min^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $4,0 mL min^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 mL min^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL
- Figura 48.....** 120
 Efeito do volume do tampão na faixa de calibração para a pré-concentração do íon Pb^{2+} no sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $200,0 \mu g L^{-1}$; potencial hidrogeniônico 7,0; concentração do eluente $0,5 mol L^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 mL min^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $6,0 mL min^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL
- Figura 49.....** 123
 Curvas de calibração do íon Pb^{2+} no sistema com injetor comutador FIA-FAAS com pré-concentração em linha ($Y = 0,00208 + 0,00485.X$) e sem pré-concentração ($Y = 0,00778 + 0,000183.X$) com a resina quelante obtida pela imobilização da oxina no biopolímero quitosana
- Figura 50.....** 125
 Curvas de calibração do íon Pb^{2+} no sistema com injetor comutador FIA-FAAS com pré-concentração ($Y = -0,00749 + 0,00504.X$) fora de linha e sem pré-concentração ($Y = 0,00379 + 0,000628.X$) com a resina quelante obtida pela imobilização da oxina no biopolímero quitosana

Lista de Tabelas

Tabela 01.....	70
Análise das curvas de calibração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} no sistema de pré-concentração em linha utilizando válvulas solenóides e a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana	
Tabela 02.....	73
Propriedades analíticas de mérito do sistema de pré-concentração FIA-FAAS utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do ligante sulfoxina no biopolímero quitosana para a determinação dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+}	
Tabela 03.....	77
Estudos de recuperação do íon Cu^{2+} no sistema de pré-concentração em linha utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do ligante sulfoxina com o biopolímero quitosana com a determinação por FAAS, em amostras de água potável e água de um lago.	
Tabela 04.....	78
Estudo de recuperação do íon Cd^{2+} no sistema de pré-concentração em linha utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do ligante sulfoxina com o biopolímero quitosana com a determinação por FAAS, em amostras de água potável e água de um lago	
Tabela 05.....	92
Faixas lineares de trabalho dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} no sistema de pré-concentração em linha utilizando válvulas solenóides e a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina	
Tabela 06.....	95
Propriedades analíticas de mérito do sistema de pré-concentração FIA-FAAS utilizando a resina quelante obtida pela imobilização do ligante oxina no biopolímero quitosana para a determinação dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+}	
Tabela 07.....	97
Recuperações de Cu^{2+} em amostras de água potável, água da Lagoa do Peri e água da Lagoa da Conceição	
Tabela 08.....	98
Recuperações de Cd^{2+} em amostras de água potável, água da Lagoa do Peri e água da Lagoa da Conceição.	
Tabela 09.....	99
Análise do Material de Referência Certificado de tecido de ostra	

Tabela 10.....	116
Recuperação de Pb^{2+} em amostras de água com e sem adição do íon Ba^{2+}	
Tabela 11.....	118
Estudo de potenciais interferentes na determinação de Pb^{2+}	
Tabela 12.....	121
Faixas lineares da curva analítica do íon Pb^{2+} no sistema de pré-concentração utilizando 5,0 mL e 10,0 mL de tampão fosfato no sistema em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina.	

Resumo

Este trabalho descreve as funcionalizações do biopolímero quitosana, usando os agentes complexantes 8-hidroxiquinoleína pela reação de diazotização e 5-ácido sulfônico 8-hidroxiquinoleína pela impregnação usando a técnica de secagem a vapor. A eficiência das resinas quelantes foi avaliada pela recuperação dos íons de metais Cd^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} usando um sistema de pré-concentração em linha contendo válvulas solenóides controladas por um processador e um simples e eficiente sistema de pré-concentração em linha controlado por um injetor comutador. Os sistemas e as resinas quelantes foram estabelecidos nas mesmas condições experimentais, para efeito de comparação nos estudos de pré-concentração. Os íons de metais nas amostras foram previamente enriquecidos em uma mini-coluna, preenchida com a resina quelante e analisada nos sistemas por injeção em fluxo acoplado ao espectrômetro de absorção atômica de chama. A acuracidade do método e a eficiência das resinas quelantes foram investigadas através dos testes de recuperação, em matrizes aquosas utilizando as variáveis otimizadas de potencial hidrogeniônico, vazão de pré-concentração, concentração do eluente, vazão do eluente e efeito da força iônica. A máxima retenção para Cu^{2+} ocorreu na faixa de pH 8 a 10, e para Cd^{2+} e Pb^{2+} a pH 7. As resinas quelantes apresentaram estabilidade química e a eficiência não foi alterada durante todos os experimentos. A pré-concentração dos íons de metais pela análise com injeção em fluxo usando as resinas quelantes aumentou a sensibilidade analítica por espectrometria de absorção atômica de chama e suprimiu o efeito de matriz.

Abstract

This work describes the functionalizations of the biopolymer chitosan, using the complexing agents 8-hydroxyquinoline by reaction of diazotization and 5-sulphonic acid 8-hydroxyquinoline by impregnation using the spray drying technique. The efficiency of the chelating resins was evaluated by recovery of metal ions Cd^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} using an on-line preconcentration system with solenoid valves controlled by a microcomputer and a simple and efficient preconcentration system controlled by an injector commutator. The systems and chelating resins were established under the same experimental conditions, to allow a comparison between the preconcentration studies. The metal ions in the samples were previously enriched in a minicolumn, filled with chelating resin and analyzed in the systems by flow injection coupled to flame atomic absorption spectrometry. The accuracy of the method and efficiency of the chelating resins were investigated through the recovery test in aqueous matrices utilizing the optimized variables of the hydrogenionic potential, flow rate preconcentration, eluent concentration, flow rate of the eluent and effect of ionic strength. The maximum retention for Cu^{2+} occurred in the pH range 8 to 10, and for Cd^{2+} and Pb^{2+} at pH 7. The chelating resins were shown to be chemically stable and the efficiency remained constant during all of the experiments. The preconcentration of metal ions by flow injection analysis using the chelating resins enhanced the analytical sensitivity for flame atomic absorption spectrometry and avoided the interferences caused by the matrix.

I. INTRODUÇÃO

Resinas quelantes têm um importante papel na química analítica, sendo utilizadas na separação de misturas iônicas, pré-concentração de íons em soluções diluídas, redução de interferentes em matrizes complexas, preparação e purificação de soluções.

Pesquisas visando desenvolver novos materiais adsorventes com capacidade similar ou superior às comerciais tornam as análises mais acessíveis do ponto de vista econômico, uma vez que as resinas quelantes utilizadas em laboratório são freqüentemente importadas.

Para o desenvolvimento de resinas quelantes com propriedades seletivas em relação a um único íon ou conjunto de íons, grupos funcionais complexantes são ancorados tanto por imobilização quanto por impregnação em matrizes poliméricas. A preparação das resinas quelantes requer que o grupo funcional impregnado ou imobilizado forme um complexo estável com o íon, mantendo as características quelantes previamente conhecidas em solução ou sinergeticamente ampliadas pela matriz. Deste modo, a formação de quelatos na fase sólida dependerá de certas condições de sorção e de determinados fatores como a natureza e atividade química do grupo funcional complexante, a natureza física da matriz polimérica, propriedades aquo-ácidas dos íons e o potencial hidrogeniônico da solução.

A matriz biopolimérica quitosana contém uma grande quantidade de grupos amino o qual confere propriedades de polieletrólitos e nucleofílicas, favorecendo portanto, modificações químicas na sua estrutura, permitindo

assim a introdução de grupos funcionais quelantes na matriz. A alta hidrofiliabilidade devido ao grande número de grupos hidroxilas favorece uma eficiente percolação.

A espectrometria de absorção atômica com chama é uma das técnicas mais aplicadas na determinação de metais traço, no entanto as concentrações de determinadas espécies de interesse poderão estar abaixo dos limites de quantificação. O aumento da sensibilidade analítica poderá ser alcançado por uma etapa de pré-concentração utilizando uma mini-coluna preenchida com a resina quelante sintetizada. A eficiência do sistema de pré-concentração é ampliada com o acoplamento da mini-coluna ao sistema de detecção, possibilitando vantagens como maior reprodutibilidade, menor risco de contaminação e diminuição no consumo de reagentes e amostras.

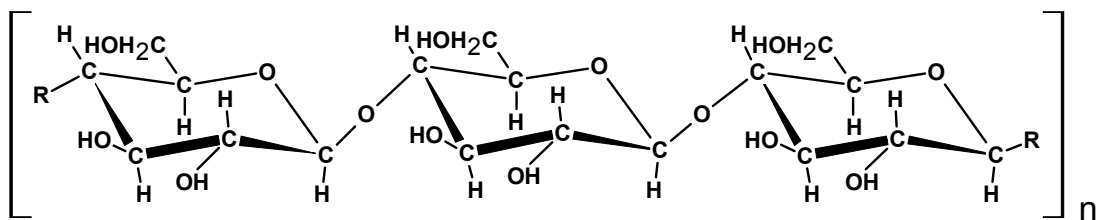
Um dos principais objetivos das pesquisas na área de pré-concentração é o de promover o desenvolvimento de novos materiais com propriedades quelantes em relação às espécies de interesse e potencialmente aplicáveis na análise de íons de metais em diferentes matrizes. Neste trabalho foram desenvolvidas resinas quelantes utilizando como matriz suporte o biopolímero quitosana, através da impregnação de quelantes hidroxibenzopiridínicos e, imobilização da síntese via diazotização.

As resinas quelantes foram avaliadas em estudos de pré-concentrações de íons metálicos em sistemas de injeção em fluxo acoplado ao espectrômetro de absorção atômica com chama. Os controles das etapas de pré-concentração e eluição foram feitos utilizando um sistema com injetor comutador manual e um sistema automatizado com válvulas solenóides.

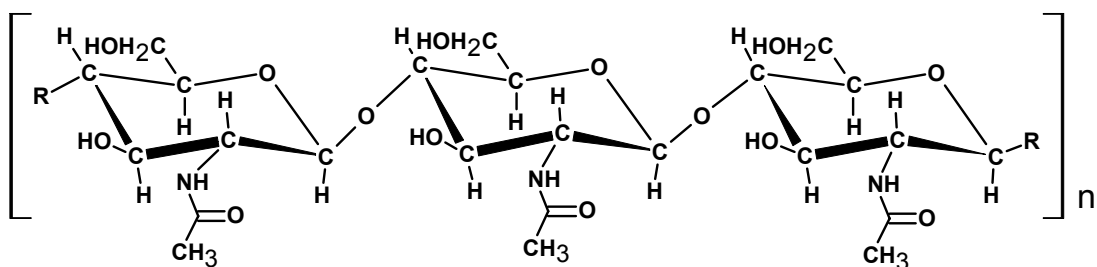
II. REVISÃO DA LITERATURA

1. Quitina e Quitosana

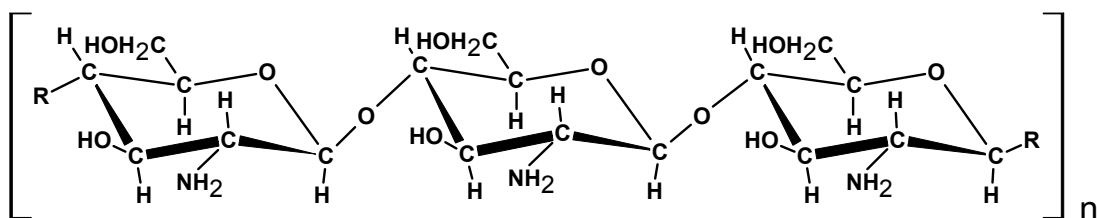
A quitina é o segundo biopolímero mais abundante na natureza após a celulose [Muzzarelli 1977, Roberts 1992]. O termo “quitina” ($\beta(1 \rightarrow 4)$ 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose) é derivado do grego “chiton”, que significa revestimento protetor de invertebrados, é uma excelente alternativa como fonte de biomassa pois é um material economicamente e ecologicamente viável. As cascas de crustáceos tais como lagostas, caranguejos e camarões, contêm em torno de 15 % a 20 % de quitina, 30 % a 40 % de proteínas e 40 % a 50 % de carbonato de cálcio [Mathur 1990]. A quitina possui uma estrutura semelhante à celulose, exceto pelo carbono C₂ em cada unidade de glicose, onde a hidroxila (-OH) é substituída por um grupo acetilamino. A quitosana ($\beta(1 \rightarrow 4)$ 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose), obtida pela reação de desacetilação da quitina, onde os grupos acetilamino (-NHCOCH₃) são transformados em amino (-NH₂), é alcançada ao longo da cadeia polimérica em reações de hidrólise por via ácida ou básica. A presença de grupos amino primários na cadeia polimérica, é o ponto de partida para inúmeras modificações químicas por imobilização de agentes quelantes [Inoue 1999, Becker 2000], permitindo que o biopolímero quitosana atue como polieletrólito assumindo propriedades de um adsorvedor e trocador do tipo aniônico [Hoshi 1992]. A Figura 01 apresenta a fórmula estrutural da celulose, quitina e quitosana totalmente desacetilada.



celulose



quitina



quitosana

Figura 01. Fórmula estrutural da celulose, quitina e quitosana

2. Trocadores Iônicos

Os trocadores iônicos tanto de natureza orgânica como inorgânica, são macromoléculas compostas de um esqueleto chamadas matriz e um grupo funcional ionogênico ligado à mesma. Os processos de troca iônica baseiam-se na permuta de íons em solução e o grupo ionogênico [Harland 1994].

Os trocadores iônicos são basicamente classificados como trocadores catiônicos e aniônicos, e quanto ao tipo podendo ser fortemente ácidos ou básicos, moderadamente ácidos ou básicos e fracamente ácidos ou básicos [Reis 1996].

Resinas contendo grupos -NH_2 (fracamente básico) tem seu grau de ionização análogo ao da amônia, com capacidade trocadora aniônica em potenciais hidrogeniônicos menores que seis. Trocadores contendo grupos funcionais $\text{-N}^+\text{R}_3\text{Cl}$ (grupo fortemente básico) tem seu grau de ionização correspondente aos hidróxidos alcalinos, estes trocadores operam numa faixa ampla de potencial hidrogeniônico.

Trocadores contendo grupos ionogênicos $\text{-SO}_3\text{H}$ (grupo fortemente ácido) podem ser transformados nos sais correspondentes. O grau de ionização corresponde aos de ácidos minerais fortes, podendo ser empregada em soluções alcalinas, neutras ou ácidas.

Resinas contendo grupos funcionais -COOH são classificadas como trocadores fracamente ácidos. O grau de ionização, corresponde ao do ácido acético e a capacidade de troca depende do potencial hidrogeniônico da solução.

3. Resinas Quelantes

A falta de seletividade dos trocadores iônicos exigiu o desenvolvimento de materiais de troca iônica contendo grupos funcionais que pudessem reagir especificamente com relação a determinadas espécies de interesse, sendo denominadas resinas quelantes.

A maioria das resinas quelantes comerciais são à base de matrizes sintéticas orgânicas [Marhol 1982]. As matrizes sintéticas orgânicas foram desenvolvidas por Adams e Holmes em 1935, pela reação de fenol com formaldeído e, caracterizavam-se pela instabilidade química e síntese de difícil controle. Em 1944 D'Alelio concretiza as bases das resinas trocadoras, com a polimerização via radicalar iniciada por peróxido de benzoíla, com o monômero estireno e divinilbenzeno. As matrizes amplamente utilizadas no desenvolvimento de trocadores iônicos, são obtidas com base nos copolímeros de poliestireno e divinilbenzeno (PSDVB) e/ou com pequenas modificações onde através de diversas rotas sintéticas, são obtidas os diversos trocadores iônicos. A extensão do processo de reticulação é dependente da proporção de divinilbenzeno. A grande importância prática das resinas PSDVB é a estrutura macroporosa.

É importante observar que a energia de ligação entre o íon metálico e um trocador iônico é na ordem de 8 a 12 kJ mol⁻¹, enquanto que a energia das ligações nas resinas quelantes é bem mais alta, variando de 60 a 100 kJ mol⁻¹ [Marhol 1982].

Com o desenvolvimento da química de coordenação, houve um avanço significativo na preparação de resinas quelantes. O aumento na estabilidade dos complexos formados em ligantes com características quelantes, deve-se a pré-organização dos grupos funcionais coordenantes e é atribuído à combinação de efeitos entrópicos e entálpicos [Martell 1996, Hancock 1992]. Portanto, a introdução de grupos funcionais complexantes específicos em matrizes poliméricas estrategicamente elaboradas, deixa a resina capaz de reagir com íons de metais sob diferentes seletividades [Torre 1994, Sahni 1984, Moyers 1977]. A afinidade de um íon metálico por um grupo funcional em uma determinada resina quelante, depende da natureza química do grupo funcional complexante, raio iônico do íon metálico e sua carga, a natureza da matriz polimérica e, em condições favoráveis de potencial hidrogeniônico, força iônica, propriedades cinéticas, eluição, além de outras condições relacionadas aos métodos de síntese da resina [Sahni 1984, Vernon 1977].

Os grupos funcionais que participam na formação de quelatos podem estar impregnados ou imobilizados em matrizes poliméricas orgânicas ou inorgânicas [Hill 1973, Torre 1994, Ma 2000, Gurnani 2003, Çekiç 2003]. As resinas quelantes preparadas com grupos quelantes imobilizados são obtidas freqüentemente pela polimerização e/ou copolimerização de monômeros contendo grupos funcionais quelantes de interesse [D'Alelio 1972, Parrish 1982, Srivastava 1990]. Nas resinas impregnadas o ligante é retido por mecanismos de adsorção e/ou troca iônica [Singh 1989/1992, Naghmush 1992, Brajter 1985/1988, Marina 1986, Olbrych-Sleszynska 1992, Kenduzler 2003, Çekiç 2003].

4. Hidroxibenzopiridinas

As hidroxibenzopiridinas são um dos mais versáteis reagentes orgânicos quelantes, podendo reagir com uma variedade de íons metálicos. A hidroxibenzopiridina mais conhecida é a 8-hidroxiquinoleína (oxina). Por causa da estrutura pré-organizada possibilita a formação de quelatos com diferentes constantes de estabilidade [Martell 1996, Perrin 1983, Azeredo 1996].

As resinas quelantes incluem usualmente o nitrogênio, oxigênio, átomos de fósforo e enxofre presentes em diversos grupos funcionais como: -OH, -COH, -NH₂, -C=O, -SO₃, =NH, -NO. As hidroxibenzopiridinas oxina e seu derivado sulfoxina (Fig. 02) possuem duas constantes de acidez referentes ao nitrogênio piridínico (=NH) e ao grupamento fenólico (-OH), estes grupos são os responsáveis pelos processos de retenção dos íons metálicos. Contudo, a natureza polimérica das resinas e sua heterogeneidade, podem produzir efeitos significativos nas propriedades ácidas e básicas dos grupos quelantes, que são caracterizados pelas suas constantes de dissociação [Tsakovski 2002, Pesavento 1988,1989,1993].

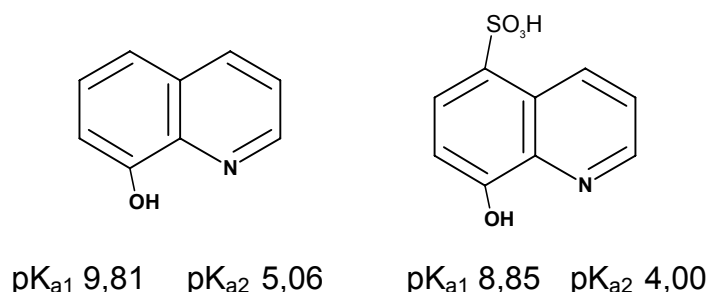


Figura 02. Estrutura das hidroxibenzopiridinas 8-hidroxiquinoleína (oxina) e 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico (sulfoxina) com as respectivas constantes de acidez (pK_a).

As primeiras resinas incorporando a 8-hidroxiquinoleína em matrizes poliméricas foram preparadas pela condensação de fenol e formaldeído [Von Lillin 1954, Parrish 1955]. Estas resinas apresentavam propriedades quelantes semelhantes aos ligantes em solução. Posteriormente matrizes de poliestireno como agente reticulante e a incorporação da 8-hidroxiquinoleína através de grupamentos azo foram obtidas por Parrish em 1956, mas as resinas apresentavam capacidade baixa devido ao insuficiente intumescimento da matriz polimérica. A alta dilatação e capacidade podiam ser obtidas evitando-se a perda de água durante o tratamento, seguido da incorporação de grupos ácidos sulfônicos [Parrish 1974] resultando em uma rápida velocidade de troca, entretanto as resinas precisavam ser mantidas úmidas para evitar mudanças irreversíveis com a perda de água. Várias estratégias de sínteses descritas na literatura são modificações dos métodos de condensação da 8-hidroxiquinoleína com resorcinol e formaldeído apresentando insuficiente intumescimento devido a uma matriz polimérica rígida.

A resina incorporando a 8-hidroxiquinoleína via grupamentos azo ($-N=N-$) na síntese dos copolímeros de hidroxietil metacrilato e etilenodimetil acrilato, apresentou propriedades seletivas com relação a íons metálicos, ao ser comparada com as resinas contendo grupos aminocarboxílicos [Slovak 1978]; tornou-se comercialmente disponível em 1982 (spheron oxine) apresentando propriedades de coordenação com vários metais de transição, mas sob condições alcalinas a spheron-oxine é susceptível a hidrólise devido à presença de ligações ésteres.

A preparação de resinas quelantes através de reações Friedel-Crafts por polialquilação da 8-hidroxiquinoleína com diclorometano em presença de cloreto de alumínio anidro [Patel 1979], tem permitido variações nas razões molares dos monômeros com a obtenção de uma série de resinas quelantes, apresentando diferentes razões de distribuição entre os íons de metais.

As hidroxibenzopiridinas funcionalizadas sobre diferentes matrizes têm sido utilizadas nas pré-concentrações de íons e nas eliminações dos efeitos em diferentes matrizes, apresentando seletividade a metais de transição em relação aos metais alcalinos e alcalino terrosos, tornando-se útil na análise de água do mar e águas naturais [Azeredo 1996].

O desenvolvimento da sílica imobilizada com a 8-hidroxiquinoleína possibilitou a pré-concentração e separação de quantidades traço de íons metálicos, em soluções com força iônica alta, sob perda de estabilidade a potenciais hidrogeniônicos acima de nove [Hill 1973]. Operações de pré-concentração realizadas sob potenciais hidrogeniônicos extremamente alcalinos podem resultar na hidrólise da sílica e perda do substrato funcional, no entanto o material, apresentou-se inerte a clorofórmio, benzeno, ácido acético e acetona e funciona bem em meio salino [Moorhead 1974, Buono 1975, Sugawara 1974, Guedes 1977]. Estudos sobre a eficiência da recuperação de íons com a resina contendo 8-hidroxiquinoleína sobre sílica [Stuergeon 1981] necessitaram de uma solução combinada de ácido clorídrico (1 mol L^{-1}) e ácido nítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para que os íons metálicos Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} pudessem ser recuperados durante o processo de eluição. O comportamento de diferentes resinas aminocarboxílicas (Chelex 100) fenólicas

com nitrogênios piridínicos (spheron oxina) e a resina aniônica (Resina 122) foram igualmente analisadas [Fang 1984]; e comparadas com relação à eficiência de pré-concentração, reprodutibilidade da separação e ausência de interferências. Os experimentos foram feitos nas mesmas condições de vazão, dimensões da coluna, potencial hidrogeniônico e concentração do eluente; sendo que a resina quelante comercial spheron oxina apresentou a melhor eficiência. A imobilização da celulose com oxina possibilitou estudos de pré-concentração utilizando mini-colunas [Beinrohr 1990], conectadas ao espectrômetro de absorção atômica com chama. As amostras eram eluídas com HCl (2 mol L^{-1}) com uma taxa de aspiração situada entre 2 e 3 mL min^{-1} , o método apresentou reprodutibilidade, desde que não houvesse variações na vazão devido à resistência hidrodinâmica na coluna. A funcionalização da celulose com a 8-hidroxiquinoleína [Gurnani 2003] e a determinação dos íons metálicos de transição apresentou uma ampla faixa de retenção em relação ao potencial hidrogeniônico, os estudos com colunas foram feitos com vazões abaixo de 2 mL min^{-1} apresentando desvios padrões relativos de 2 a 3 % com amostras certificadas de água de rio. A análise de Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} em amostras de água do mar na presença de dicloro-quinolina como agente quelante, e subsequente sorção da C_{18} ligado a sílica gel, apresentou limites de detecção entre $0,5$ a $4,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ [Tony 1999]. A impregnação da 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônica (sulfoxina) sobre uma resina de poliestireno divinilbenzeno (Amberlite XAD-2) e sobre uma resina trocadora aniônica (Bio-Rad AG MP-1) promoveu a extração e enriquecimento dos íons metálicos Ca^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} [Abollino 1990].

5. Pré-Concentração e Análise por Injeção em Fluxo

Com o objetivo de superar as dificuldades proporcionadas pelos métodos analíticos convencionais em relação às baixas concentrações das espécies de interesse, métodos de pré-concentração utilizando adsorvedores têm permitido aumentar a sensibilidade e minimizar os efeitos de interferência da matriz.

A execução manual das etapas de pré-concentração mostra-se lenta e sujeita a erros operacionais, o que não ocorre em processos em linha de pré-concentração. A análise por injeção em fluxo ou FIA (Flow Injection Analysis) baseado na injeção de uma amostra em fluxo carregado por uma bomba peristáltica [Ruzicka 1975, Betteridge 1978], tem sido acoplada na pré-concentração e separação em linha, assinalando como uma das opções mais viáveis e promissoras em métodos para o aumento da sensibilidade analítica e versatilidade [Burguera 1989, Fang 1993].

O primeiro sistema FIA de pré-concentração em linha por extração em fase sólida foi desenvolvido por Bergamin e colaboradores (1980) para a determinação espectrofotométrica do íon amônio em águas naturais. Pré-concentração empregando extração em fase sólida em sistemas de análise por injeção em fluxo tem sido acoplada à espectrofotometria de absorção molecular (FIA-UV-Vis.); espectrometria de absorção atômica com chama (FIA-F AAS) e forno de grafite (FIA-GF AAS); espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (FIA-ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (FIA-ICP-MS) [Reis 1996, Olsen 1984].

Trabalhos de sistemas com análise em fluxo com pré-concentração utilizando 8-hidroxiquinoleína funcionalizada nas diferentes matrizes foram conduzidas utilizando-se FIA-UV-Vis. [Simpson 1997, Powell 1998]; FIA-F AAS e GF AAS [Kuban 1989, Malamas 1984, Nakashima 1988, Ivanova 1998]; FIA-ICP-OES; FIA-ICP-MS [Yang 1996, Huang 1993]; voltametria de redissolução anódica (FIA-ASV) [Daih 1992].

Estudos para a pré-concentração de gálio, alumínio e índio com a 8-hidroxiquinoleína funcionalizada sobre sílica porosa por FIA-FAAS apresentaram limites de detecção de $3 \mu\text{g L}^{-1}$. O procedimento desenvolvido foi aplicado nas análises de amostras de águas naturais [Mohammad 1994].

O desenvolvimento de resinas quelantes com agentes reticulantes, seguido da imobilização da 8-hidroxiquinoleína foi utilizado na pré-concentração de Pb^{2+} [Purohit 1992], o sistema foi acoplado por FIA-FAAS. A curva de calibração obtida teve uma faixa linear de 20 a $200 \mu\text{g L}^{-1}$ com separações quantitativas de Pb^{2+} em excesso (400 vezes) de Cu^{2+} e Zn^{2+} .

III. OBJETIVOS

Objetivo

Funcionalizar o biopolímero quitosana utilizando quelantes hidroxibenzopiridínicos e aplicá-los em estudos de pré-concentração e análise por injeção em fluxo acoplado à espectrometria de absorção atômica com chama.

Objetivos Específicos

- Imobilizar o agente quelante 8-hidroxiquinoleína nas microesferas geleificadas de quitosana através da reação de diazotização.
- Impregnar o agente quelante 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico no biopolímero quitosana através da técnica de secagem à vapor.
- Caracterizar as funcionalizações do biopolímero quitosana.
- Avaliar a eficiência das resinas quelantes desenvolvidas em estudos de pré-concentração dos íons metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} em amostras aquosas (água potável, água mineral, água de um lago e água salina) utilizando sistemas de análise por injeção em fluxo acoplado à espectrometria de absorção atômica com chama.
- Avaliar o desempenho das resinas quelantes obtidas por impregnação e imobilização na pré-concentração de íons metálicos analisando fatores de enriquecimento e fatores de recuperação.

IV. EXPERIMENTAL

1. MATERIAIS

1.1. Reagentes e Soluções

O biopolímero quitosana utilizado no desenvolvimento deste trabalho, foi adquirido da Purifarma - São Paulo - Brasil.

As soluções tampão ftalato hidrogênio de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), soluções dos sais de dihidrogênio fosfato de potássio (KH_2PO_4) e monohidrogênio fosfato dissódico (Na_2HPO_4) foram utilizadas para a calibração dos pH-metros a 25°C. Uma solução de cloreto de potássio (KCl) na concentração 7,456 g L⁻¹ com condutividade 77,78 S cm⁻¹ foi utilizada para calibrar o condutivímetro a 25°C.

As soluções padrão dos íons de metais Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} para os estudos de pré-concentrações e os íons de metais Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Na^+ , Ag^+ , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} empregados nos estudos de interferentes foram preparadas a partir de diluições apropriadas de soluções estoque, nas concentrações de 1000 mg L⁻¹ adquiridos em ampolas de polietileno com alto grau de pureza (Merck e Carlo Erba). Todas as soluções estoque contendo os íons metálicos nos estudos de pré-concentrações foram armazenadas em frascos de polietileno.

As soluções de ácido nítrico (HNO_3) utilizadas nas etapas de eluição e no desenvolvimento das resinas quelantes, foram preparadas a partir de reagentes concentrados de alta pureza (PA) da marca Quimex e Merck. Os reagentes nitrito de sódio (NaNO_2), cloreto de 4-nitro benzoíla ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COCl}$) são da marca Merck e Sigma-Aldrich respectivamente.

As seguintes soluções tampão foram usadas para ajustar o potencial hidrogeniônico das soluções: tampão de ácido acético – acetato de sódio para a faixa de pH 3,0 a pH 5,0 foi preparada pela mistura de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ da solução de acetato de sódio nas razões adequadas. O tampão Sörensen ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$) para a faixa de pH 5,5 a pH 7,5 preparada pela mistura de $84,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ e $67,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ e o tampão tris (hidroximetil) aminometano para o intervalo de pH 7,5 a pH 10,0 preparado pela dissolução de 1,5 g de tris(hidroximetil)aminometano em 250 mL de água. Volumes de 2,5 mL de tampão foram adicionados às soluções que continham os analitos, o potencial hidrogeniônico foi ajustado com HNO_3 $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para potencial abaixo de pH 3,0 e acima de pH 10,0 com NaOH $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, o volume final da solução foi ajustado em balões volumétricos de 50,0 mL. Os potenciais hidrogeniônicos das soluções foram ajustados sob o monitoramento com pH-metro Micronal B374.

Testes de exatidão foram avaliados com material de referência padrão de tecido de ostra 1566a certificado pelo NIST (National Institute of Standards and Technology - USA). Em relação à quantidade, uma unidade de SRM1566a possui aproximadamente 25 gramas de tecido de ostra. A abertura da amostra certificada de tecido de ostra foi feita pela decomposição de 500 mg em 6 mL

de ácido nítrico 65 % (v/v) e 1 mL de 30 % (v/v) H_2O_2 em forno de microondas (Milestone). Após a digestão do material de tecido de ostra, a solução resultante foi aferida em um balão volumétrico de 100 mL.

As vidrarias de laboratório foram lavadas com detergente neutro e enxaguadas com água potável e, mantidas em solução de ácido nítrico 10% (v/v) e, posteriormente lavadas com água desionizada. Os procedimentos na preparação das vidrarias foram repetidos a cada novo experimento. O controle da limpeza nas vidrarias requer cuidados, do contrário os mesmos se tornam uma fonte de contaminação. As micropipetas volumétricas usadas para o preparo das soluções diluídas com suas respectivas ponteiros, foram constantemente calibradas através de uma balança analítica, para evitar erros de diluição devido ao manuseio constante das mesmas.

2. EQUIPAMENTOS

As análises termogravimétricas (TGA) foram feitas utilizando um aparelho Shimadzu TGA-50 com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera $\text{N}_{2(g)}$ a uma vazão fixa de 50 mL min^{-1} . A calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi feita em um aparelho DSC-50 Shimadzu, as massas das amostras de quitosana e quitosana funcionalizada foram colocadas em uma cela de alumínio e analisadas sob atmosfera de $\text{N}_{2(g)}$ a 50 mL min^{-1} sob uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Os espectros de infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro FT Perkin Elmer modelo 16 PC. As amostras a serem analisadas (2mg) foram mecanicamente maceradas para a obtenção de pastilhas prensadas com 200 mg de KBr. Os espectros de infravermelho foram obtidos entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

Os espectros Raman foram obtidos no Laboratório de Estrutura e Espectroscopia Molecular (LEEM) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, utilizando um microscópio Renishaw System 3000 com excitação de laser hélio/neônio no comprimento de onda 632,8 nm e excitação à laser de Nd-YAG no comprimento de onda de 1064 nm; potência de 250 mW e com resoluções de $4,0\text{ cm}^{-1}$.

As análises morfológicas foram feitas por micrografia eletrônica utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica (UFSC), utilizando um

MEV Philips XL30. As amostras eram metalizadas com uma fina camada de ouro em um metalizador P-S2 Diod Sputtering System.

Para avaliar a estrutura semi-cristalina do biopolímero quitosana e modificações, foi utilizado o aparelho de difração de raios-X (DRX) em um equipamento Siemens D-500 (Karlruhe), com fonte de irradiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador de grafite. As medidas foram realizadas em uma variação angular de 2θ entre 5° a 80° .

As análises dos íons metálicos nos estudos de pré-concentração foram feitas utilizando um espectrômetro de absorção atômica Varian SpectrAA 50, com atomizador com chama. Foram utilizadas lâmpadas de catodo oco da Hitachi específicas para cada íon metálico. A composição de ar acetileno na chama foi utilizada nas análises de espectrometria de absorção atômica com chama, com taxa de aspiração das soluções nebulizador-espectrômetro de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$. A calibração externa para o monitoramento da sensibilidade do espectrômetro de absorção atômica de chama foi feita constantemente, com soluções padronizadas nas concentrações específicas para cada íon segundo as recomendações do fabricante (Varian). O espectrômetro de absorção atômica de chama foi periodicamente monitorada com relação à altura do queimador, taxa de aspiração, posição da pérola de vidro, com lavagens periódicas (detergente neutro) do sistema de nebulização.

Para a avaliação da área superficial, as amostras foram analisadas por fisiosorção de nitrogênio ($\text{N}_{2(g)}$), realizadas no Laboratório de Físico-Química (UFSC). Inicialmente as amostras analisadas foram ativadas a 100°C por um período de 2 hs sob vácuo de aproximadamente 10^{-4} mm Hg no aparelho

Autosorb-Quantachrome. As isotermas de fisiosorção foram feitas através da adsorção/dessorção de $N_{2(g)}$ e, o cálculo da área superficial foi realizado pelo método de Langmuir.

Para o estudo de pré-concentração com os íons metálicos foram utilizadas válvulas solenóides de três vias Cole Parmer para selecionar os passos de pré-concentração e eluição em fluxo com uma mini-coluna.

O injetor comutador de acrílico foi adquirido junto ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA). Ao sistema de pré-concentração em linha com injetor comutador, foi adaptado uma bomba de seringa com painel de controle automático (Microquímica) para o controle dos volumes de pré-concentração e vazão, considerando a distância percorrida e o tamanho do êmbolo na seringa.

A quantidade de grupos amino da quitosana foi determinada pela média do método condutométrico e potenciométrico. As massas do biopolímero quitosana foram previamente secas em estufa a 60 °C, transferidas para uma cela termostatzada, contendo HCl 0,1 mol L⁻¹. A solução obtida foi deixada sob agitação mecânica por um período de 6 hs para promover a dissolução do biopolímero. A titulação foi feita com NaOH 0,1 mol L⁻¹ padronizado e, conduzida sob atmosfera de $N_{2(g)}$ a temperatura de 25 °C controlado por um banho termostatzado. As titulações foram efetuadas com um condutivímetro Mettler Toledo, com eletrodo de condutividade negro de platina avaliando a variação da condutividade, e com um pH-metro Corning com eletrodo de vidro combinado Sensotec para a variação do potencial hidrogeniônico. As adições dos titulantes foram feitas com titulador de volume automático Schott Geräte.

3. METODOLOGIA

3.1. Formação das Microesferas Geleificadas

As microesferas de quitosana geleificadas foram preparadas com o objetivo de aumentar a superfície de contato durante as funcionalizações do biopolímero. O processo de obtenção das microesferas de quitosana é feito a partir de uma solução do polímero em ácido acético seguida da coacervação da solução viscosa em um meio alcalino [Rorrer 1993].

As microesferas geleificadas foram utilizadas nos estudos de diazotização, para o promover um eficiente grau de nitrobenzoilação. As microesferas na condição xerogel, da mesma forma foram avaliadas nos estudos de impregnação do ligante sulfoxina.

Para a obtenção das microesferas geleificadas utilizou-se uma bomba peristáltica modelo Ismatec que impulsionou uma solução de quitosana. A otimização para a formação da solução viscosa foi feita variando-se as concentrações do biopolímero quitosana (0,5 % m/v a 5 % m/v), fixando a concentração de ácido acético em 5% m/v. Uma solução na proporção de 3% m/v de quitosana em ácido acético 5% m/v foi suficiente para a formação de microesferas geleificadas através de um tubo capilar. O diâmetro das microesferas era de aproximadamente 0,6 mm analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As microesferas foram formadas na extremidade do tubo capilar (Fig.03) seguida da coacervação em uma solução básica de NH_4OH 30% v/v. Um fluxo de ar comprimido, posicionado

tangencialmente ao tubo capilar com vazão fixa, determinava a velocidade de queda e a esfericidade das microesferas.

Foram otimizados os parâmetros de velocidade da bomba peristáltica, fluxo do ar comprimido e diâmetro do tubo capilar ideal, observando a uniformidade das microesferas por microscopia eletrônica de varredura.

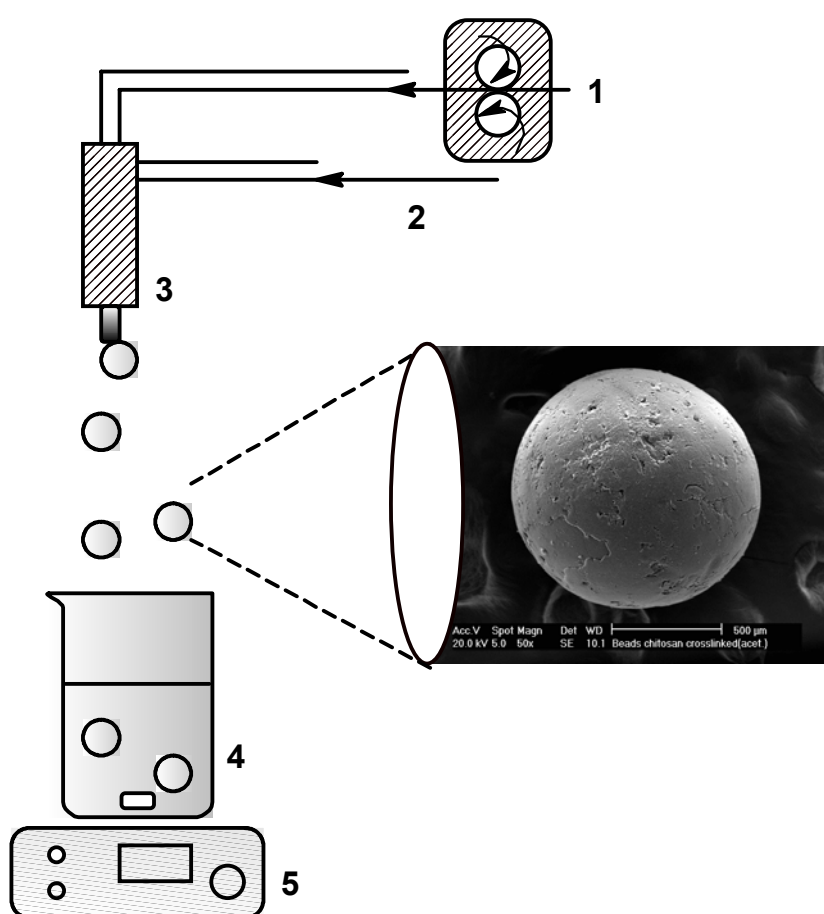


Figura 03. Sistema de formação das microesferas de quitosana geleificadas: (1) Bomba peristáltica (2) Fluxo de ar comprimido (3) tubo capilar (4) Solução alcalina (5) Agitador magnético. Em destaque micrografia da microesfera de quitosana (~0,6 mm).

3.2. Impregnação por Adsorção da Sulfoxina nas Microesferas

Os estudos envolvendo a impregnação do agente quelante sulfoxina no biopolímero quitosana, foram feitos utilizando as microesferas de quitosana geleificadas na condição xerogel. A obtenção das microesferas na condição xerogel foi feita pela secagem das microesferas geleificadas em estufa a 60°C.

Preliminarmente foram feitos estudos iniciais do ligante sulfoxina por espectrofotometria UV-Vis. em relação à variação do potencial hidrogeniônico, utilizando um aparelho Hitachi U-3000 de duplo feixe, em uma cubeta contendo a solução de sulfoxina à temperatura de 25°C controlada por um banho termostatzado (Microquímica). O estudo permitiu a determinação dos espectros da sulfoxina em função da variação do potencial hidrogeniônico. O comprimento de onda máximo do ligante sulfoxina de acordo com o potencial hidrogeniônico monitorado, foi utilizado para estudos posteriores de cinética de adsorção e isoterma de adsorção.

A cinética de adsorção foi avaliada para determinar o tempo necessário para o sistema atingir as condições de equilíbrio de adsorção, a partir de um sistema por comutação em fluxo (Fig. 04) com o uso do injetor proporcional e uma alça de amostragem. O sistema foi denominado de cinética de adsorção por comutação em fluxo. A concentração inicial do ligante foi de 2,86 mmol L⁻¹ com 205 mg de microesferas com aproximadamente 0,6 mm de diâmetro. O monitoramento do potencial hidrogeniônico foi relacionado ao comprimento de onda máximo avaliado preliminarmente. O tempo da injeção foi controlado pelo analista e a análise foi feita em linha por espectrofotometria de absorção molecular.

Os estudos de adsorção para avaliar a capacidade de adsorção máxima do agente quelante sulfoxina, foram calculados e avaliadas segundo o modelo da isoterma de adsorção do tipo Langmuir. As microesferas foram previamente acondicionadas em meio H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), e as isotermas de adsorção foram obtidas com as massas das microesferas secas, variando de 10 mg a 180 mg em diferentes frascos com um volume fixo de 50 mL da solução sulfoxina ($2,86 \text{ mmol L}^{-1}$). Os experimentos foram feitos em triplicata a 25°C em um banho termostatzado sob agitação a 200 rpm. Após o equilíbrio, as concentrações de sulfoxina em cada frasco foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis.

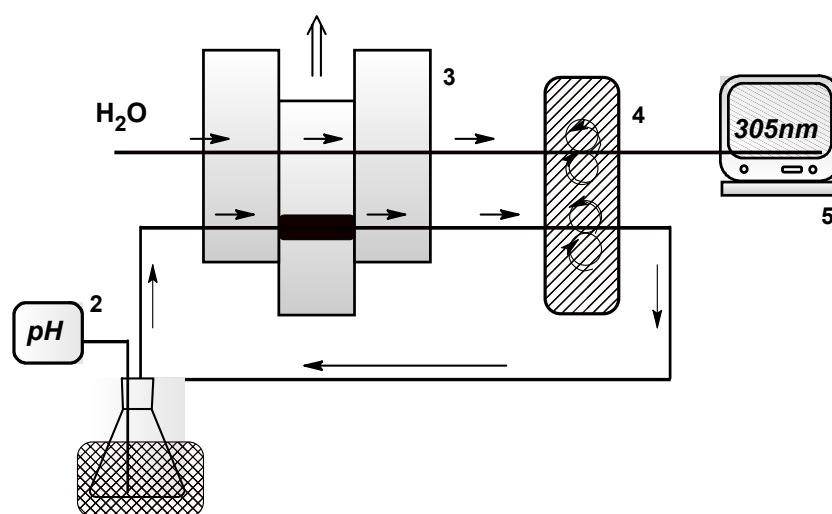


Figura 04. Cinética de adsorção por comutação em fluxo: 1- frasco em banho termostatzado contendo as microesferas de quitosana e o ligante sulfoxina sob agitação, 2-pH-metro, 03- injetor proporcional e alça de amostragem, 04- bomba peristáltica, 05- UV-Vis.

3.3. Impregnação da Sulfoxina nas Microesferas por Spray-Dryer

A metodologia empregada para o desenvolvimento de uma resina quelante utilizando o biopolímero quitosana e o agente complexante sulfoxina, foi à aplicação da técnica de secagem à vapor, com a utilização do sistema de desidratação Spray-Dryer Büchi B-191 (Fig. 05).

Parâmetros de ajuste do aparelho spray-dryer, foram otimizados experimentalmente de acordo com a temperatura de ebulição do solvente, concentração da solução viscosa, tamanho das microesferas e formas desejadas monitorados por microscopia eletrônica de varredura.

A primeira condição a ser controlada é a temperatura de entrada do aparelho spray-dryer, que é definida como a temperatura de remoção do líquido pela rápida evaporação e, em seguida a temperatura de saída responsável pela formação do ciclone. A vazão da solução a ser propelida depende da viscosidade da solução.

Inicialmente uma massa de quitosana (1,5 % m/v) foi dissolvida em ácido acético (5% m/v) e colocada sob agitação com o reagente complexante sulfoxina, na relação de 1 mmol de grupos amino ($-NH_2$) do biopolímero quitosana para 1,5 mmol do ligante sulfoxina. A solução viscosa contendo quitosana e sulfoxina foi injetada no aparelho spray drying através de uma bomba peristáltica (Fig. 05).

A atomização ocorria pela força da compressão do ar através de um orifício de aproximadamente 0,5 mm. Logo após a passagem pelo capilar, o solvente foi evaporado (180 °C) formando o material particulado (microesferas) e, em seguida o solvente foi purgado por um sistema de filtração em linha

mantido por uma bomba de alto vácuo. O produto na forma de microesferas secas foi coletado por gravidade em um tubo na parte inferior terminal do aparelho. As microesferas obtidas foram reticuladas com glutaraldeído (10% v/v), resultando em uma resina quelante com grande resistência à condições extremas de potencial hidrogeniônico.

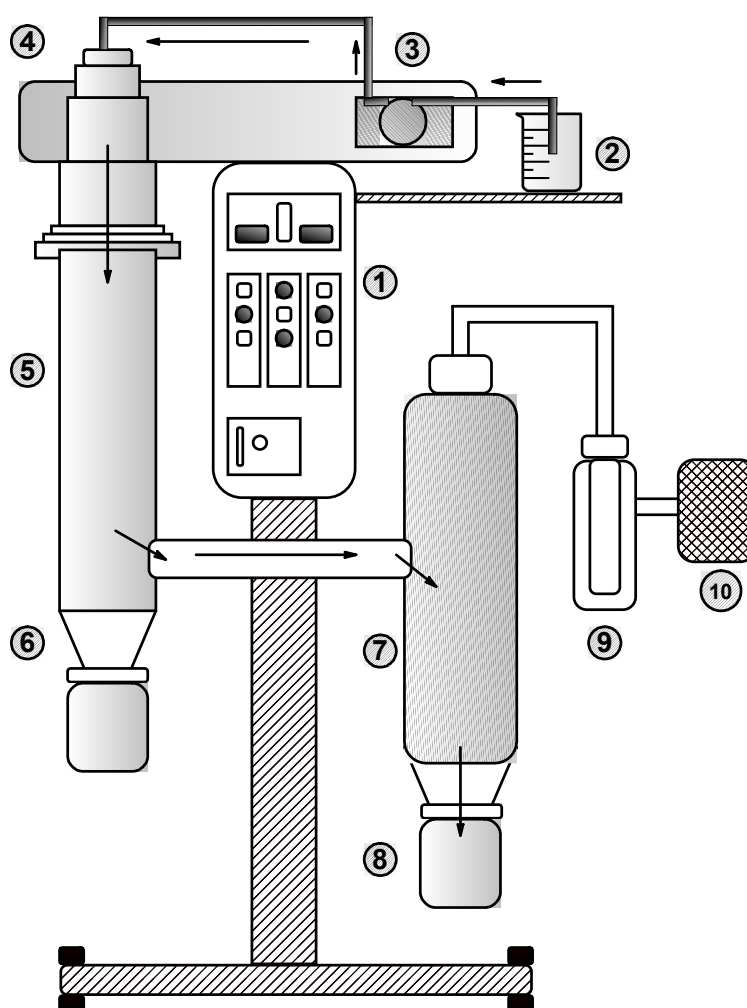


Figura 05. Desenho esquemático do aparelho do spray dryer: (1) Painel de Controle da temperatura de entrada e saída (2) Solução trabalho (3) Bomba peristáltica (4) Câmara contendo orifício 0,5 mm para formação do spray (5) Câmara de vidro sob vácuo e aquecimento da temperatura de entrada 180 °C (6) retentor de partículas 10 cm altura (7) Câmara de vidro sob vácuo e formação de ciclone (8) retentor das micropartículas (9) Filtro (10) Motor para obtenção de alto vácuo.

3.4. Imobilização da Oxina via Diazotização da Quitosana

A síntese da diazotização da quitosana com acoplamento do ligante oxina foi feita com as microesferas geleificadas (Fig. 06). As microesferas foram colocadas em um balão de 1 L com 300 mL de clorofórmio contendo cloreto de p-nitrobenzoíla (5 g) a 50 °C e trietilamina (10 mL) sob refluxo.

As microesferas nitrobenzoiladas foram filtradas e lavadas com clorofórmio para remover o excesso de reagentes, em seguida foram reticuladas com glutaraldeído (10 % m/v) promovendo uma maior estabilidade, o excesso de glutaraldeído foi removido com etanol em soxhlet, e redução dos grupos iminos ($-C=N$) com borihidreto de sódio.

As microesferas nitrobenzoíladadas e reticuladas foram reduzidas ($NO_2 \rightarrow NH_2$) com 100 mL de ditionito de sódio (5 % m/v) lentamente adicionado em um frasco a 40 °C.

O derivado aminofenil foi então diazotizado a uma temperatura próxima a 0 °C em frasco com gelo/sal, com a adição de 200 mL de nitrito de sódio (3 % m/v) em ácido acético (20 % m/v).

A quitosana diazotizada adquiriu uma cor amarela, foi filtrada e em seguida, misturada com 100 mL de 8-hidroxiquinoleína, previamente dissolvida em uma solução de NaOH (5 % m/v) em álcool etílico. O sólido de cor vermelha foi lavado com 100 mL de 1 mol L^{-1} HNO_3 e então com água destilada. O material obtido foi acondicionado em dessecador.

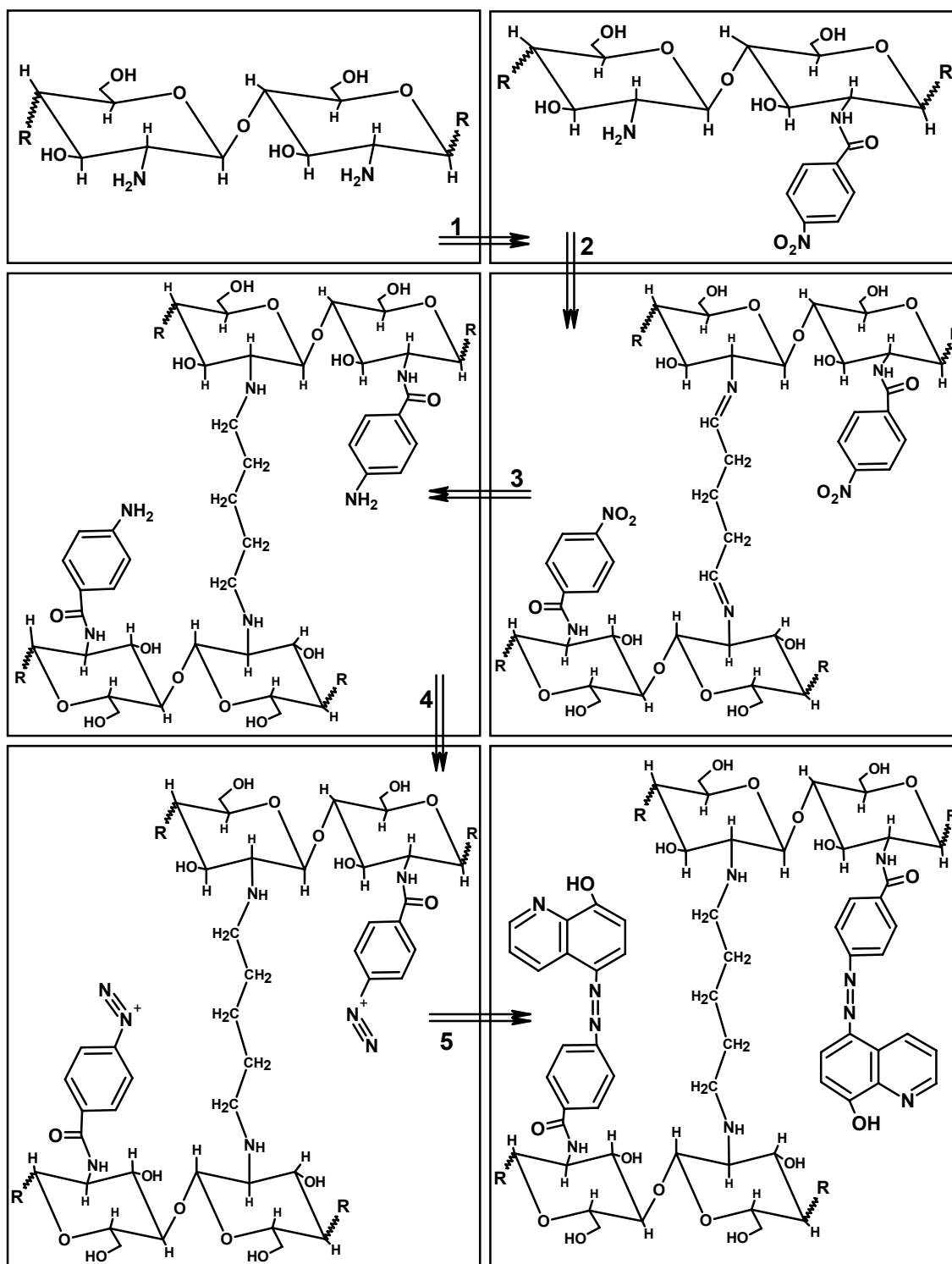


Figura 06. Diagrama representativo da rota sintética via diazotização da quitosana. 1- Etapa de nitrobenzoilação, 2- Etapa de Reticulação, 3- Etapa de Redução, 4- Etapa de formação do sal de diazônio, 5- Acoplamento do agente quelante oxina.

3.5. Diazotização do Ácido *p*-Amino Benzóico e Acoplamento do Agente Quelante Oxina

Com o objetivo de desenvolver uma nova rota sintética para a funcionalização do biopolímero quitosana com o ligante oxina, foi efetuada a diazotização do ácido *p*-amino benzóico com o acoplamento do ligante oxina. As etapas de redução não foram necessárias, somente a formação do sal de diazônio seguido do acoplamento do agente quelante 8-hidroxiquinoleína.

Em um bequer de 1 L contendo 250 mL de ácido clorídrico 5,0 % (v/v) foi adicionado 10 g de ácido *p*-amino benzóico na forma de pó, a solução foi magneticamente agitada até a temperatura estabilizar a 0 °C, para tanto a reação foi conduzida em um frasco contendo gelo/sal. Uma solução de nitrito de sódio (11 g) em 60 mL de água foi lentamente gotejada no vaso reacional a pequenos intervalos. Uma mistura contendo 8-hidroxiquinoleína (10,5 g) e NaOH (10 g) foram colocadas em 70 mL de etanol e então adicionada e deixada por 15 min sob reação, após foi adicionado uma solução de NaOH até pH 3 (papel indicador). O precipitado foi coletado e misturado com 50 mL de etanol e 150 mL de éter e então filtrado e posteriormente caracterizado.

3.6. Preparação da Mini-coluna de Pré-concentração

A mini-coluna contendo uma resina quelante eficiente é um dos componentes mais importantes no sistema de pré-concentração em linha.

A manufatura de uma mini-coluna não requer técnicas avançadas, mas requer atenção e cuidados na manipulação. Preliminarmente é necessário avaliar a resina quelante na mini-coluna quanto ao grau de turgescência, retenção de bolhas, empacotamento uniforme, observar a necessidade de tamisações para uniformidade do material e, finalmente considerar as propriedades quanto à resistência química nos passos de pré-concentração e eluição em relação à decomposição do material.

As mini-colunas (Fig. 07) utilizadas neste trabalho foram montadas em tubos de Teflon[®], com 60 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno, preenchidas em ambas as extremidades com lã de vidro e, recheadas com as resinas quelantes desenvolvidas; tubos de Tygon[®] fizeram as conexões de ajuste aos tubos de polietileno carregadores.

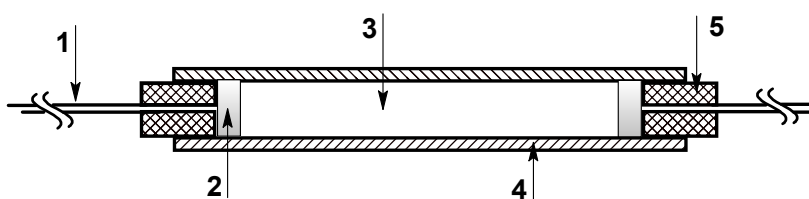


Figura 07. Desenho esquemático da mini-coluna de pré-concentração: (1) tubo de polietileno (2) lã de vidro (3) preenchimento com a resina quelante (~80 mg) (4) tubo de Teflon[®] (5) tubo de Tygon[®].

3.7. Sistema de Pré-concentração Utilizando Injetor Comutador

O sistema de pré-concentração em linha empregando o injetor comutador (Fig. 08) foi acionado manualmente, em anuência com a inversão do fluxo de pré-concentração e eluição.

O sistema foi elaborado com uma bomba tipo seringa, responsável pelo controle do volume de pré-concentração. Foram feitos ajustes de velocidade e distâncias percorridas com relação ao êmbolo da seringa, acionada automaticamente por um painel de controle conectado a bomba de seringa. A seringa de vidro (15 mL) foi confeccionada com a extremidade de saída em formato côncava, para a eliminação da perda de volume. A seringa de vidro confeccionada, teve maior resistência química às condições extremas de potencial hidrogeniônico, se comparada às seringas comerciais de polietileno.

Uma bomba peristáltica Ismatec (4 canais) contendo tubos de Tygon® com diâmetros controlados segundo a vazão requerida foi usada para controlar a vazão de eluição e, injetar as amostras no espectrômetro de absorção atômica com chama. As leituras de absorvância foram feitas como área de pico. Os sinais transientes foram monitorados durante os estudos de pré-concentração observando a reprodutibilidade do sistema de pré-concentração e a injeção em fluxo com injetor comutador.

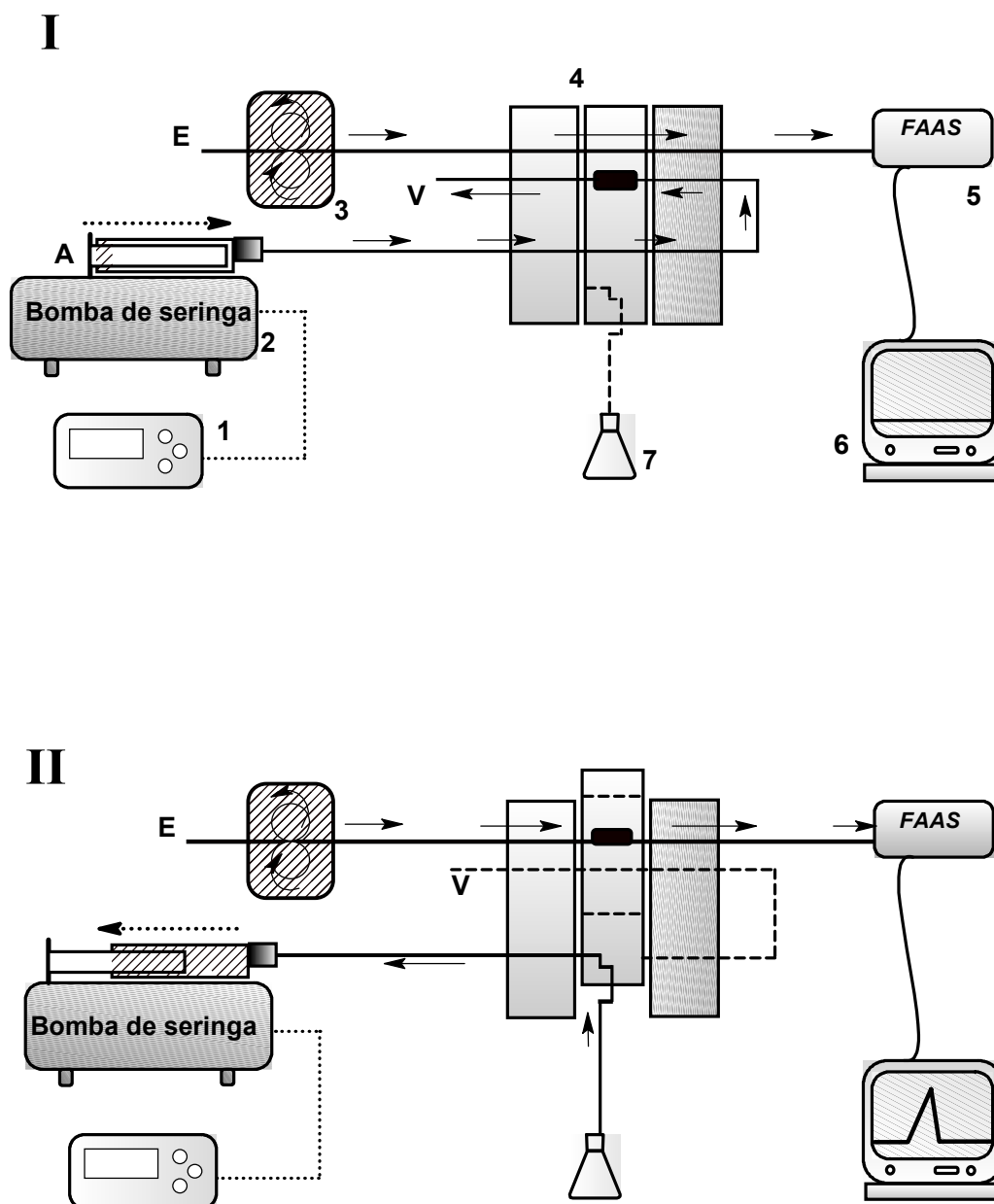


Figura 08. Sistema de pré-concentração por injeção em fluxo acoplado à espectrometria de absorção atômica com chama com injetor comutador, (I) etapa de pré-concentração e (II) etapa de eluição: (1) controle da bomba de seringa (2) bomba de seringa (3) bomba peristáltica (4) injetor comutador contendo a mini-coluna (5) FAAS (6) monitoramento do sinal transiente (7) amostra (V) volume pré-concentrado.

3.8. Sistema de Pré-concentração Utilizando Válvulas Solenóides

O emprego de válvulas solenóides permite que se altere facilmente o funcionamento do módulo de análise no sistema de pré-concentração, com o controle automatizado nas etapas de pré-concentração e eluição. Estas válvulas possuem canais que podem ser conectados independentemente por meio da ativação ou desativação de uma bobina solenóide.

O programa controlador e os circuitos de driver de potência para o acionamento via porta paralela das válvulas solenóides, foram desenvolvidos no Laboratório de Cromatografia e Espectrometria Atômica (LCEA) do Departamento de Química da UFSC.

O acionamento das válvulas solenóides é feito através de um driver (chaveador de tensão), o acionamento do driver é feito através de pulsos (bits) de dados da porta paralela conectado a um micro-processador. As válvulas solenóides utilizadas no sistema de pré-concentração em fluxo, operam com uma tensão de 12 volts cc e drenam uma corrente de aproximadamente 400 mA quando acionadas. Estas válvulas foram acionadas por um programa escrito em Basic 4.5.

Os conectores dos sistemas de pré-concentração com válvulas solenóides foram feitos de Teflon[®]. Tubos de polietileno com 0,8 mm de diâmetro interno foram usados nos sistemas em fluxo, conectados ao espectrômetro de absorção atômica.

Uma bomba peristáltica da marca Ismatec, dotada de oito canais e tubos de Tygon[®], foi usada para bombear as soluções de pré-concentração e eluição

através da uma mini-coluna, preenchida com as resinas quelantes desenvolvidas por impregnação e imobilização.

Na etapa de complexação por pré-concentração (Fig. 09 etapa I), a válvula V1 foi acionada, e as demais permaneceram desligadas. Uma solução amostra fluiu pela válvula V1, mini-coluna, válvula V2 e descarte. Nesse estágio, ocorre a complexação do íon de metal na resina quelante, o eluente é bombeado através de uma linha de retorno.

Na etapa de descomplexação por eluição (Fig. 09 etapa II), a válvula V1 foi desligada e as válvulas V2, V3 e V4 foram acionadas. O eluente fluiu pelas válvulas V3, V2, mini-coluna e válvula V4 em direção ao sistema nebulizador-combustor do espectrômetro de absorção atômica de chama. Os sinais transientes foram acompanhados simultaneamente durante a eluição e as leituras dos sinais analíticos foram realizadas como área de pico.

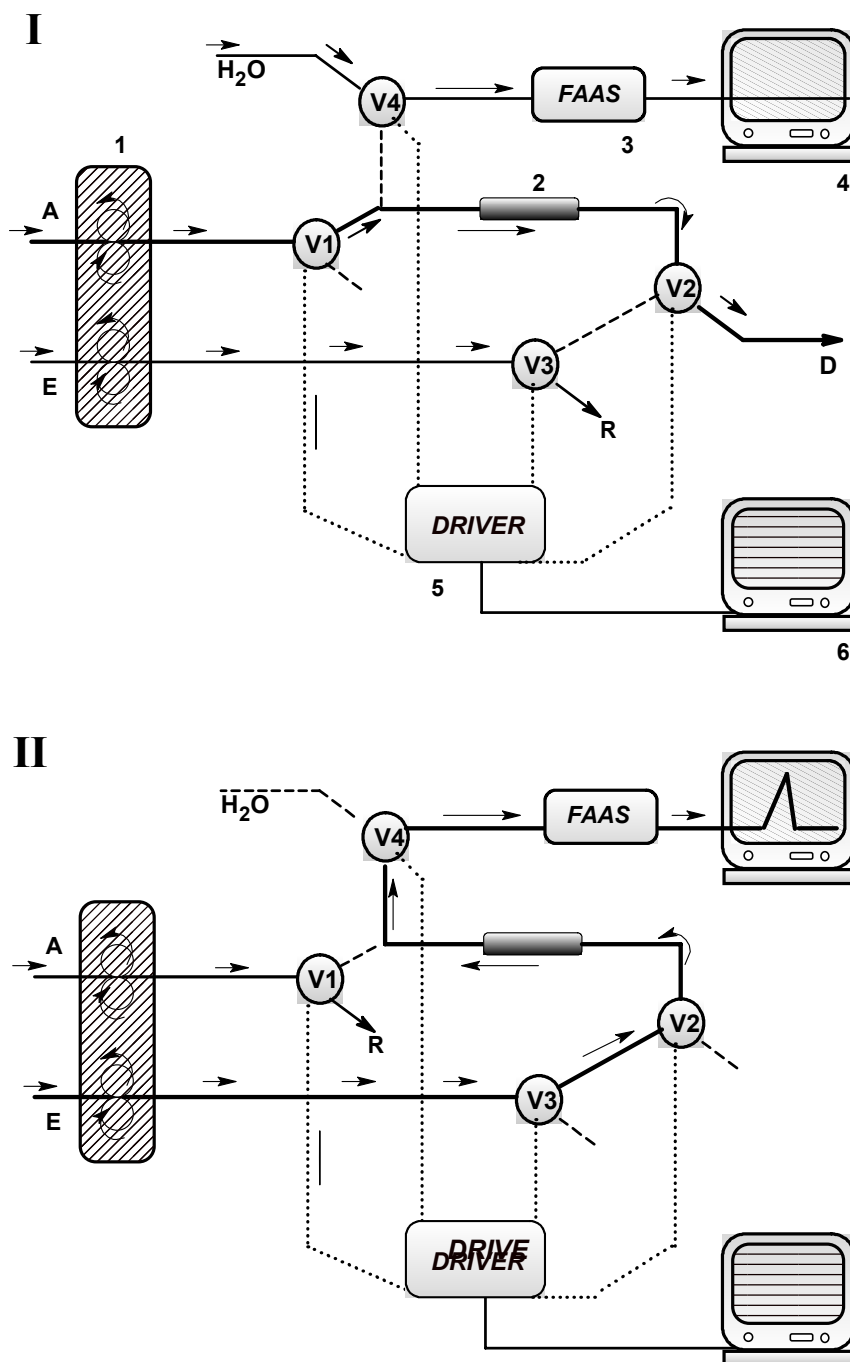


Figura 09. Sistema de pré-concentração por FIA-FAAS com válvulas solenóides (I) etapa de pré-concentração (II) etapa de eluição: (1) bomba peristáltica (2) mini-coluna (3) FAAS (4) monitoramento do sinal transiente (5) driver (6) acionamento das válvulas (A) amostra (E) eluente (R) Retorno (D) Descarte.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do Biopolímero Quitosana

Uma das principais características a ser determinada na quitosana é o grau médio de desacetilação ou quantidade de grupos amino por grama do biopolímero. O grau de desacetilação está relacionado à eficiência de hidrólise para a obtenção da quitosana a partir da quitina. O conhecimento da quantidade de grupos amino e as possíveis reações envolvidas são de fundamental importância para o estudo das modificações estruturais no biopolímero quitosana.

O grau de desacetilação foi determinado por potenciometria (Fig. 10) e condutimetria (Fig. 11). O grau de desacetilação médio considerando os dois métodos foi de 90 %, isto corresponde a 5,6 mmols de grupos amino por grama de biopolímero, calculado segundo a diferença dos pontos de inflexão das curvas condutimétrica e potenciométrica, utilizando a expressão:

$$\%GD = \frac{M_b(V_2 - V_1)161}{W} \cdot 100$$

Onde %GD é o grau de desacetilação, M_b é a concentração de base (NaOH), V_2 e V_1 os pontos de inflexão, W a massa da quitosana, a constante 161 é a massa molar da unidade monomérica do biopolímero quitosana.

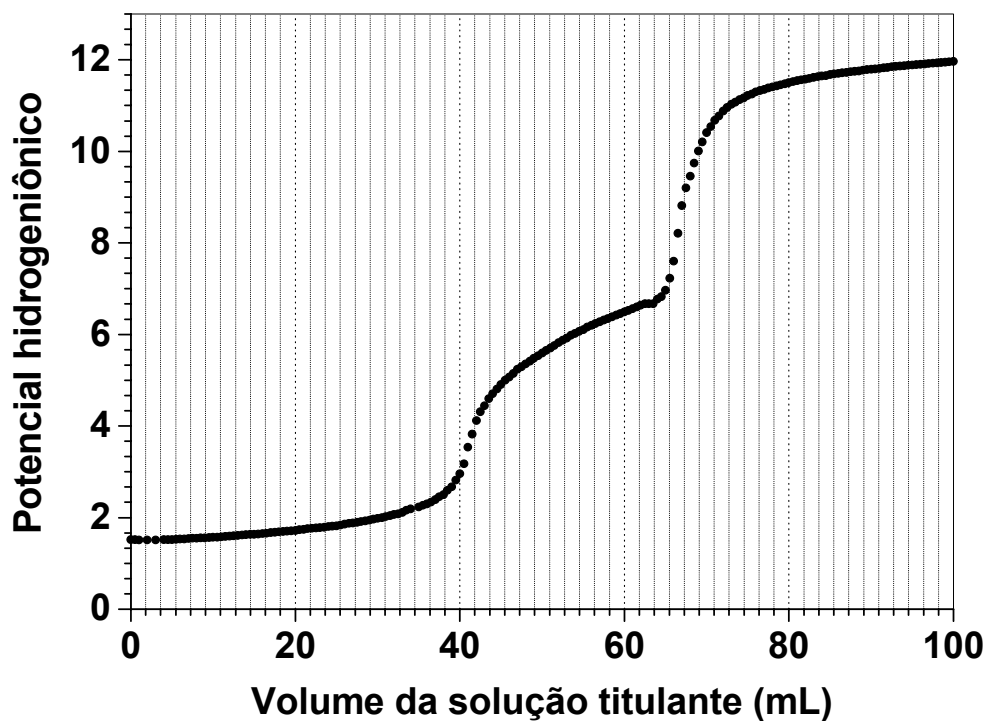


Figura 10. Curva de titulação potenciométrica da quitosana (450 mg) em NaOH (0,0980 mol L⁻¹).

$$\%GD = \frac{M_b \cdot (V_2 - V_1) \cdot 161}{W} \cdot 100$$

$$V_1 = 41,00 \text{ mL}$$

$$V_2 = 66,50 \text{ mL}$$

$$M_b = 0,0980 \text{ mol L}^{-1}$$

$$W = 450 \text{ mg}$$

O grau de desacetilação (%GD) foi de 89,40 %

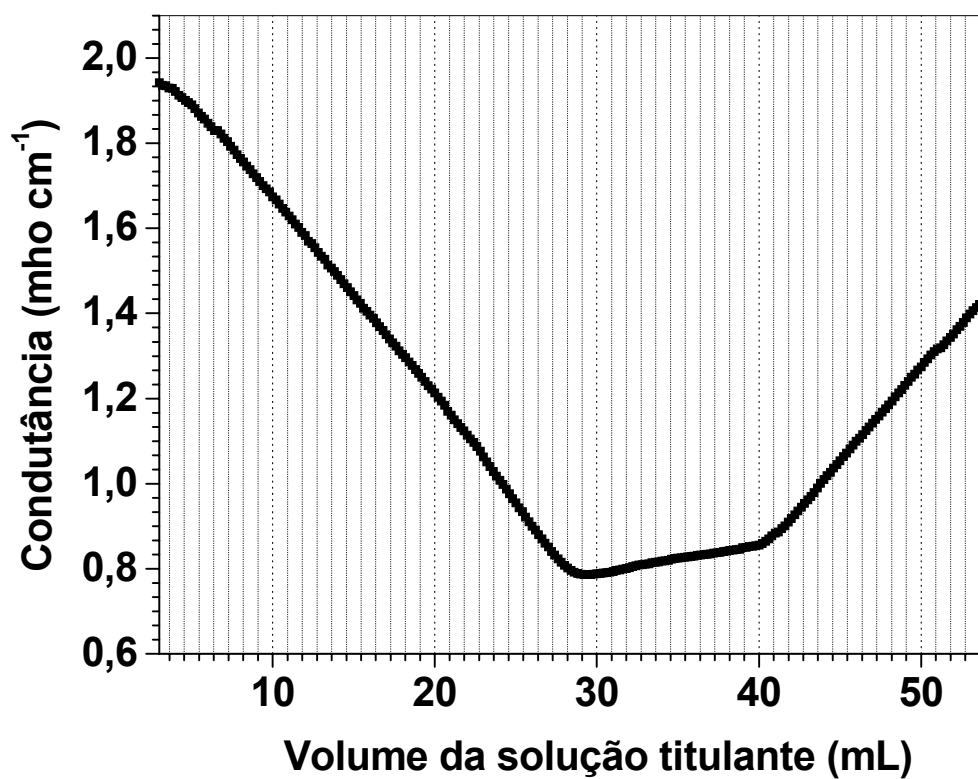


Figura 11. Curva de titulação condutométrica da quitosana (205 mg) em NaOH (0,0980 mol L⁻¹).

$$\%GD = \frac{M_b \cdot (V_2 - V_1) \cdot 161}{W} \cdot 100$$

$$V_1 = 28,30 \text{ mL}$$

$$V_2 = 40,20 \text{ mL}$$

$$M_b = 0,0980$$

$$W = 205 \text{ mg}$$

O grau de desacetilação (%GD) foi de 91,5 %

4.2. Impregnação por Adsorção da Sulfoxina nas Microesferas

As microesferas de quitosana (III.1.3) foram investigadas como matriz suporte para a obtenção de uma resina quelante impregnada com o agente quelante sulfoxina. O ligante hidroxibenzopiridínico sulfoxina é um ligante aniônico cuja estrutura é semelhante a 8-hidroxiquinoleína (p. 8) contendo um grupo fenólico, nitrogênio piridínico e um grupo sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$).

O conhecimento das curvas de absorção UV-Vis. da sulfoxina frente à variação do potencial hidrogeniônico em solução, possibilitou o acompanhamento das espécies em solução e o comprimento de onda máximo (305 nm) do ligante sulfoxina (Fig. 12). O perfil de adsorção do ligante sulfoxina no estudo do sistema cinético por comutação em fluxo (Fig. 04), observou a gradual aproximação do equilíbrio de adsorção entre as microesferas de quitosana e o ligante sulfoxina, avaliado em 305 nm a pH 3,5. O tempo de equilíbrio necessário foi de 200 min (Fig. 13), e foi considerado nos estudos de equilíbrio para a obtenção da isoterma de adsorção do ligante sulfoxina com as microesferas de quitosana.

A solução contendo microesferas de quitosana abaixo de pH 6 (Fig. 10) condiciona os grupos amino como possíveis trocadores fracamente básicos, onde em meio ácido ocorre a interação do agente quelante sulfoxina através dos grupos $-\text{SO}_3^-$ da sulfoxina com os grupos $-\text{NH}_3^+$ da quitosana (Fig. 14).

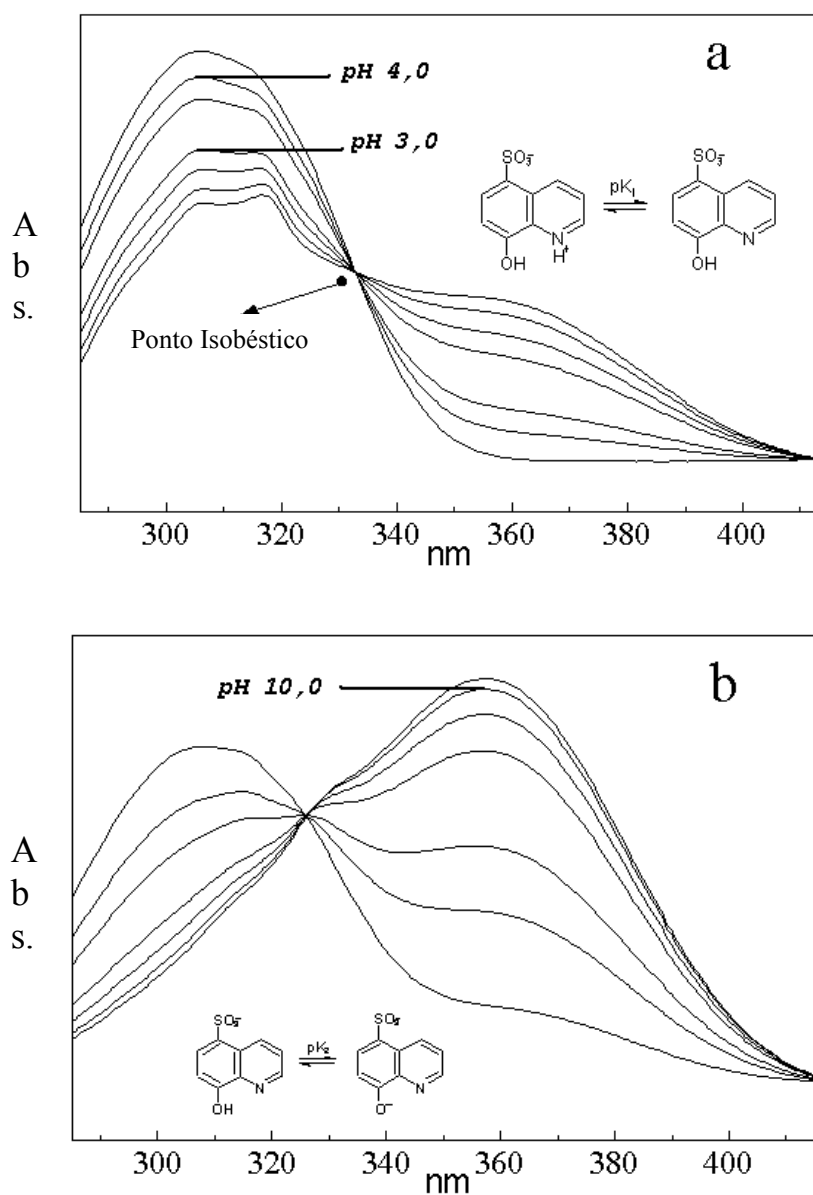


Figura 12. Espectro UV-Vis. do agente quelante sulfoxina frente à variação do potencial hidrogeniônico com a presença do ponto isobéstico a potenciais hidrogeniônicos ácidos (a) e básicos (b).

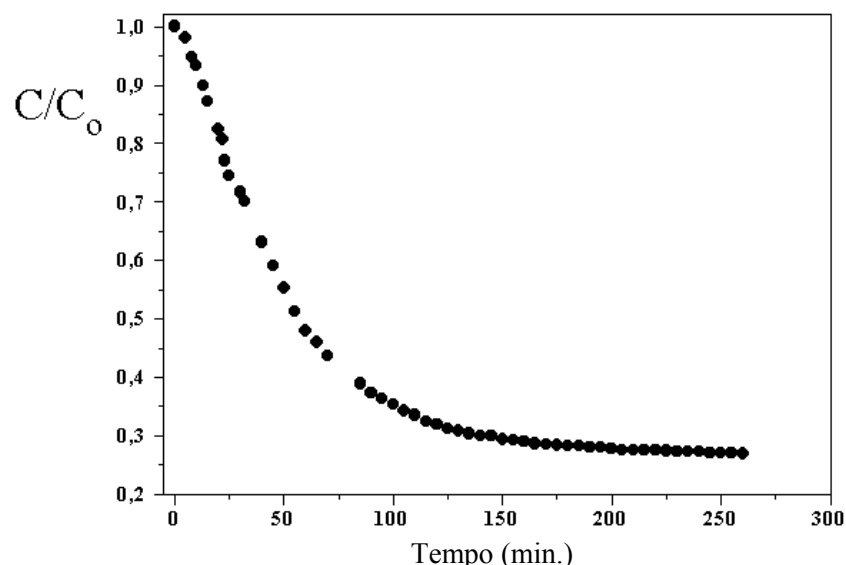


Figura 13. Perfil da cinética de adsorção do ligante sulfoxina com as microesferas de quitosana no sistema de cinética por comutação em fluxo.

Os estudos de adsorção para avaliar a capacidade máxima de impregnação do agente quelante sulfoxina foram feitos com as microesferas geleificadas na condição xerogel. A capacidade de adsorção (mmol g^{-1}) do ligante sulfoxina foi investigada segundo a isoterma de Langmuir e avaliada pela linearização da isoterma. A isoterma de adsorção (Fig.15), considera a relação entre a quantidade do ligante sulfoxina adsorvido por unidade de massa do adsorvente (Q_t) e a concentração remanescente em solução (C_e). A máxima capacidade de adsorção do ligante sulfoxina nas microesferas foi de $1,64 \text{ mmol g}^{-1}$ obtida pela linearização da isoterma de Langmuir.

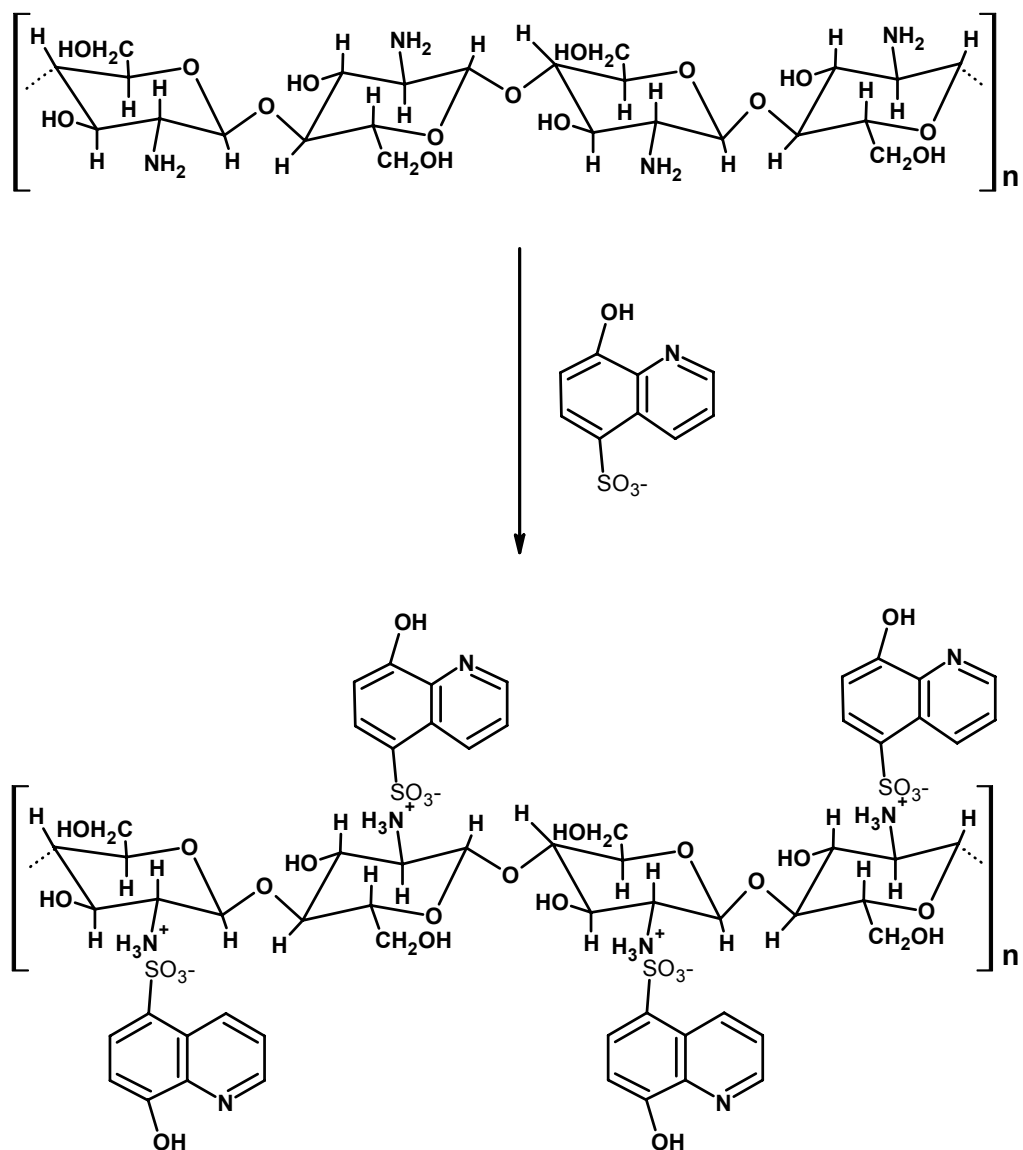


Figura 14. Modelo estrutural de adsorção por impregnação do ligante sulfoxina nas microesferas de quitosana.

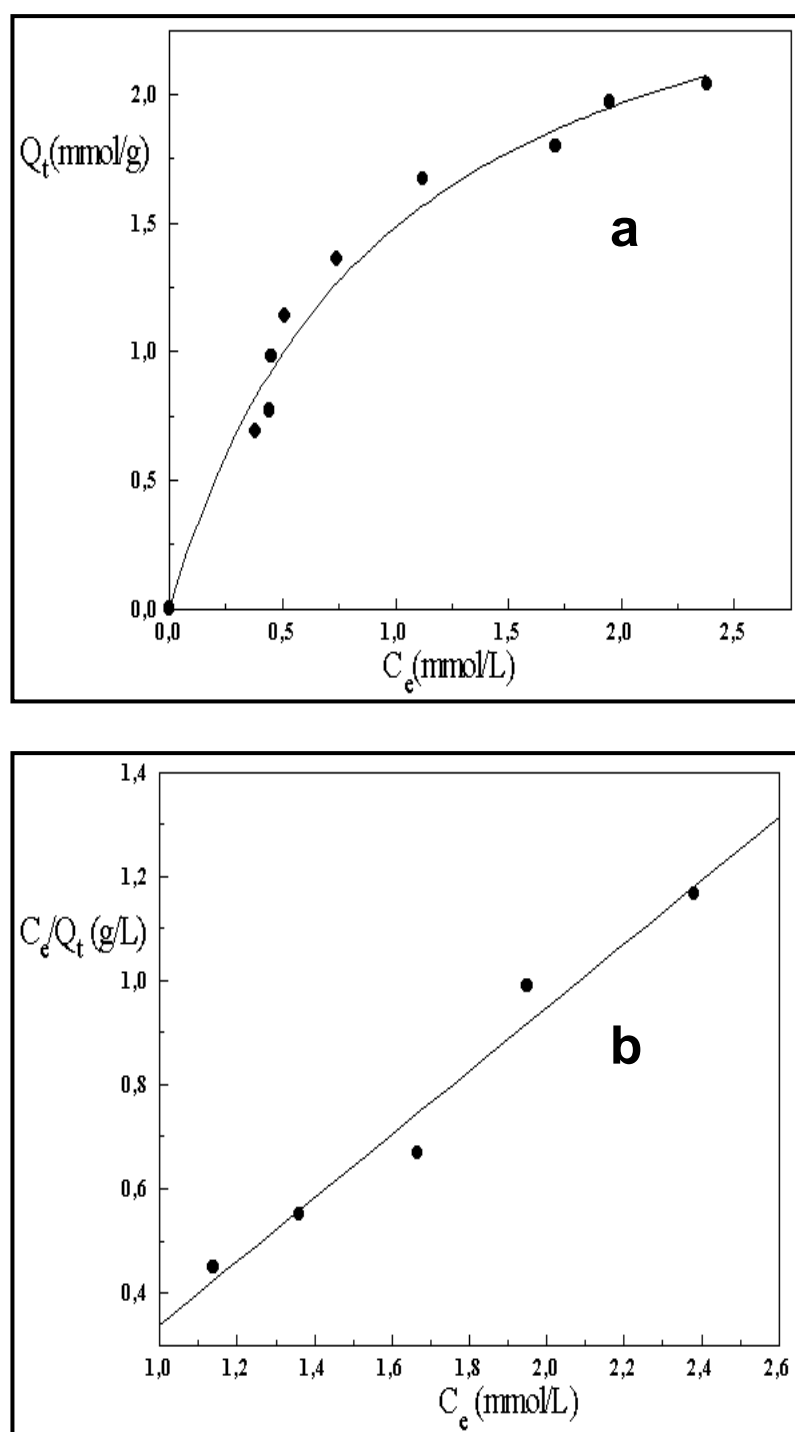


Figura 15. Isoterma de adsorção do ligante sulfoxina pelas microesferas de quitosana (a) e a linearização em relação à isoterma de Langmuir (b).

A capacidade máxima de adsorção da sulfoxina ($1,64 \text{ mmol g}^{-1}$) com as microesferas de quitosana foi cerca de 30 % em relação ao número máximo de grupos amino ($5,6 \text{ mmol}$ de grupos amino por grama de quitosana).

Os estudos de área superficial por adsorção/dessorção de nitrogênio (fisiosorção) na quitosana apresentaram uma área de $1,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. As microesferas geleificadas na condição xerogel apresentaram uma diminuição significativa na área superficial e volume de poros (Fig. 16) em relação a quitosana pulverizada, o que dificultaria o acesso do ligante sulfoxina aos grupos amino nas microesferas por adsorção em batelada, as microesferas na condição xerogel possuem uma estrutura tenaz e compacta.

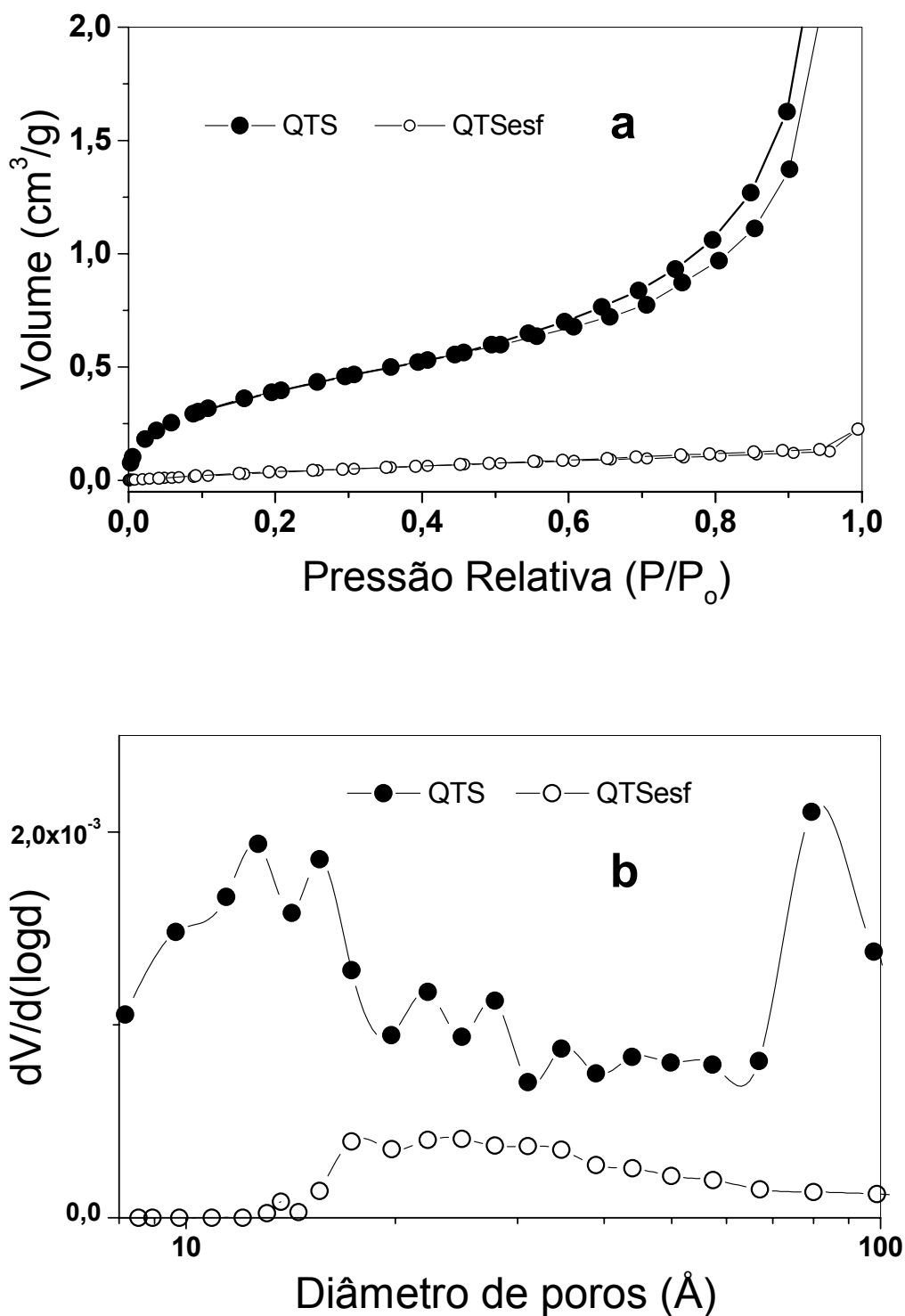


Figura 16. Isotherma de fisiosorção de nitrogênio (a): quitosana na forma de pó (QTS) e microesferas de quitosana (QTSesf). Relação entre volume de poros e diâmetro médio de poros (b) da quitosana e das microesferas.

4.3. Impregnação da Sulfoxina nas Microesferas por Spray-Dryer

A impregnação de agentes quelantes em matrizes poliméricas emprega usualmente métodos em batelada, nos quais diferentes matrizes são colocadas sob agitação com agentes quelantes específicos [Torre 1994]. O uso de metodologias de impregnação possibilita a obtenção de novos materiais, a técnica de secagem a vapor por spray-drying facilitaria a obtenção de resinas quelantes na forma de microesferas pela simples retirada do solvente em determinadas condições de temperatura e pressão.

Durante o processo de obtenção das microesferas no aparelho de spray-dryer, jatos de pressão de ar comprimido são responsáveis pela atomização com a formação de microesferas sob determinada temperatura. O fluido adquire um movimento de alta-velocidade, enquanto está sendo compelido por um orifício capilar, com uma bomba peristáltica injetando a solução viscosa contendo quitosana e sulfoxina.

Os estudos de análise térmica com as microesferas foram feitos com as amostras antes do processo de reticulação com glutaraldeído. O biopolímero gerou um termograma com uma perda de massa de 3,0 % entre as temperaturas de 50 a 100°C devido basicamente à eliminação de água fracamente adsorvida, a perda de massa de 68 % a 325 °C é devido à degradação do biopolímero quitosana. O termograma da quitosana modificada pela técnica de secagem à vapor com o ligante sulfoxina teve uma perda de massa de 65 % a 312 °C. A análise de área superficial das microesferas apresentou $1,82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $2,65.10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

A impregnação do ligante sulfoxina utilizando a técnica de secagem a spray, possibilitou a obtenção de microesferas com aproximadamente 8 μm de diâmetro. A eficiência do grau de reticulação pode ser observado na formação de microesferas aglutinadas (Fig.17), a reticulação com glutaraldeído possibilita uma maior resistência a condições extremas de potencial hidrogeniônico e um maior controle no grau de intumescimento do biopolímero, possibilitando estudos de pré-concentração utilizando mini-colunas.

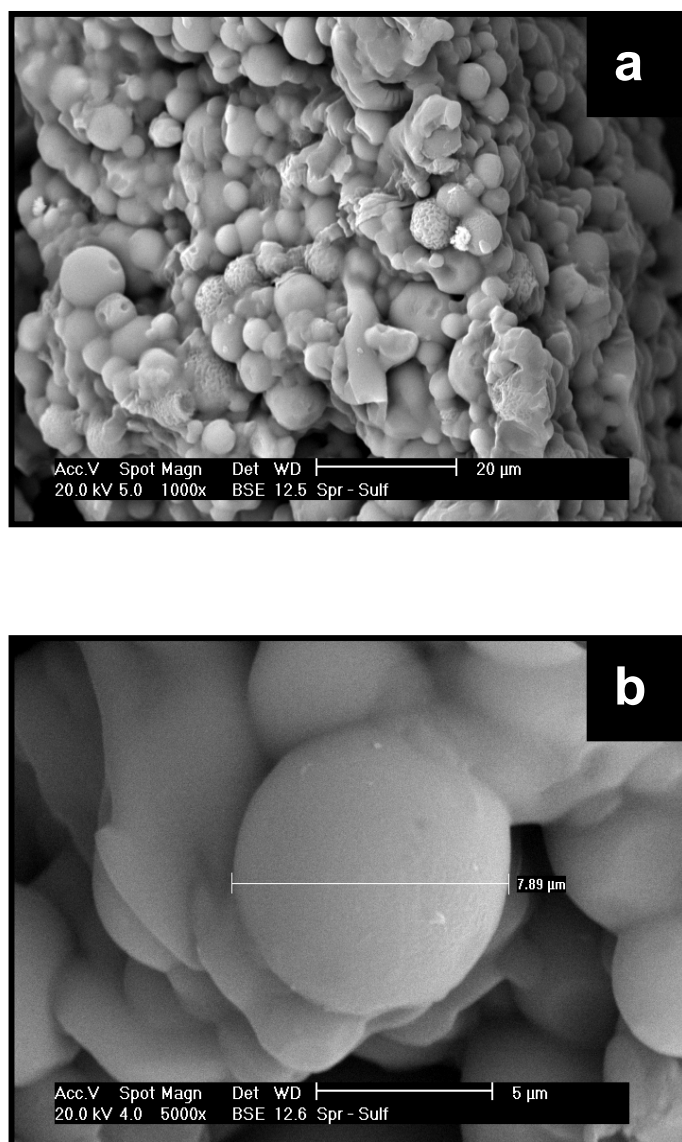


Figura 17. Micrografia eletrônica de varredura das microesferas aglutinadas (a) obtidas pela técnica de secagem por spray drying após a reticulação com glutaraldeído 2%. Diâmetro médio das microesferas 7 µm (b).

4.4. Imobilização da Oxina via Diazotização da Quitosana

Por tratamento de uma amina aromática primária, dissolvida ou em suspensão numa solução aquosa ácida a 0 °C em presença de nitrito de sódio, forma-se o sal de diazônio.

Em condições apropriadas, os sais de diazônio reagem com determinados compostos aromáticos, com formação de substâncias chamadas compostos azóicos. Durante a diazotização os íons diazônio formados possibilitam o acoplamento da oxina com o nitrogênio permanecendo no produto. O anel aromático para ser atacado pelo íon diazônio, tem de possuir em geral, um grupo com forte tendência a ceder elétrons, a substituição normalmente é feita na posição para do anel fenólico da oxina, ocupada pelo grupo ativante -OH . A reação de acoplamento é uma reação de substituição aromática eletrofílica.

A 8-hidroxiquinoleína pode ser acoplada em sínteses de diazotização em matrizes orgânicas e inorgânicas para a obtenção de resinas quelantes, pois possui características doadoras de elétrons (Gurnani 2003, Hill 1973). O agente quelante oxina possui grupos fenólicos que em determinadas condições conduzem a propriedades eletro-doadoras [Zollinger 1991], determinantes nos passos de acoplamento com íons diazônio.

Os espectros de infravermelho (Fig. 18) da quitosana e da resina quelante fornecem informações sobre os grupos funcionais que participam na ligação com os grupos amino e grupos reativos nos estágios intermediários da síntese.

As bandas na região de 3450 cm^{-1} são associadas aos estiramentos dos grupos -O-H , e não apresentaram alterações significativas nos espectros infravermelho da quitosana e da resina quelante.

As principais mudanças nos espectros infravermelhos podem ser observadas entre 1700 a 1200 cm^{-1} para a quitosana. O biopolímero quitosana tem duas bandas na região de 1660 cm^{-1} devido ao estiramento -C=O de resíduos da quitina e 1600 cm^{-1} relativo a deformação do grupo amino característico [de Yao 1994].

A quitosana nitrobenzoilada tem bandas de transmissão em 1340 e 1525 cm^{-1} atribuídos aos estiramentos dos modos vibracionais simétricos e assimétricos dos grupos -NO_2 (ArNO_2), a banda de absorção em 825 cm^{-1} é relativa ao estiramento -C-N (ArNO_2) e a banda em 720 cm^{-1} relativa à deformação do grupo -NO_2 .

A resina quelante tem bandas de absorção em 1640 e 1532 cm^{-1} relativo ao estiramento dos grupos -C=O (amida I) e deformação do grupo -N-H (amida II). A resina quelante foi analisada e comparada com o espectro infravermelho da oxina, as bandas em $1378, 1413$ e 1475 cm^{-1} são relativas ao grupo nitrogênio piridínico da oxina.

Uma das principais aplicações dos espectros Raman é na identificação de grupos característicos, onde moléculas relativamente grandes estão envolvidas. O espectro FT-Raman da resina quelante (Fig. 19) é intenso com bandas nas regiões de 1600 cm^{-1} atribuídas ao estiramento vibracional dos anéis aromáticos e na região de 1350 a 1400 cm^{-1} devido ao estiramento do grupamento azo (-N=N-) obtido pelo acoplamento da 8-hidroxiquinoleína. O

espectro FT-Raman do ligante obtido pela diazotização do ácido p-amino benzóico seguido do acoplamento da oxina possui bandas na região de 1600 cm^{-1} atribuídas ao estiramento vibracional dos anéis aromáticos e na região de 1450 cm^{-1} devido ao estiramento do grupamento azo ($-\text{N}=\text{N}-$) obtido pelo acoplamento da 8-hidroxiquinoleína.

A área superficial da quitosana e da resina quelante foi calculada pela fisisorção de nitrogênio apresentando $1,75\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e $1,62\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ respectivamente (Fig. 20). A distribuição do diâmetro de poros apresenta a formação de microporos para a amostra de quitosana (QTS) com um volume total de poros (V_p) igual a $1,12 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. A funcionalização da quitosana através da síntese via diazotização e acoplamento do ligante oxina apresentou a formação de mesoporos com volume total de poros de $2,79 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$.

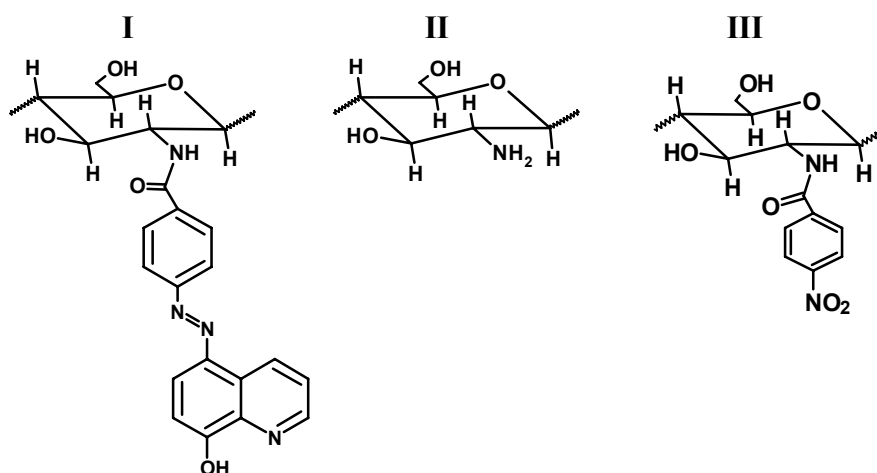
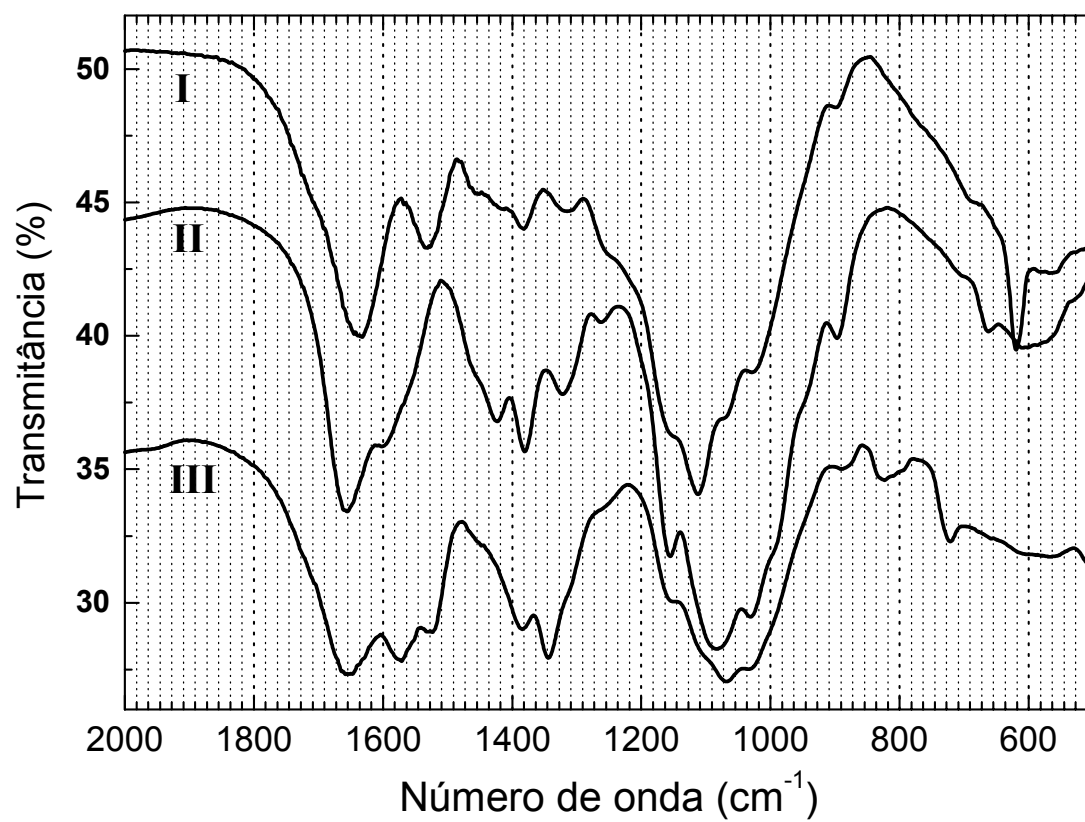


Figura 18. Espectros de Infravermelho da resina quelante (I), quitosana (II) etapa de nitrobenzoilação (III).

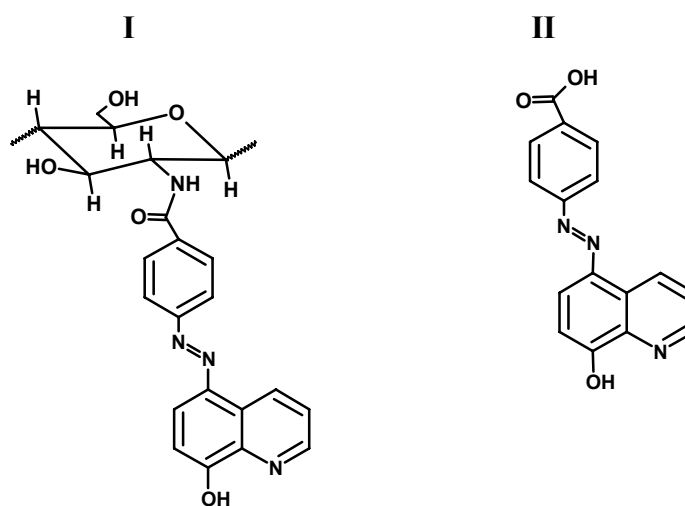
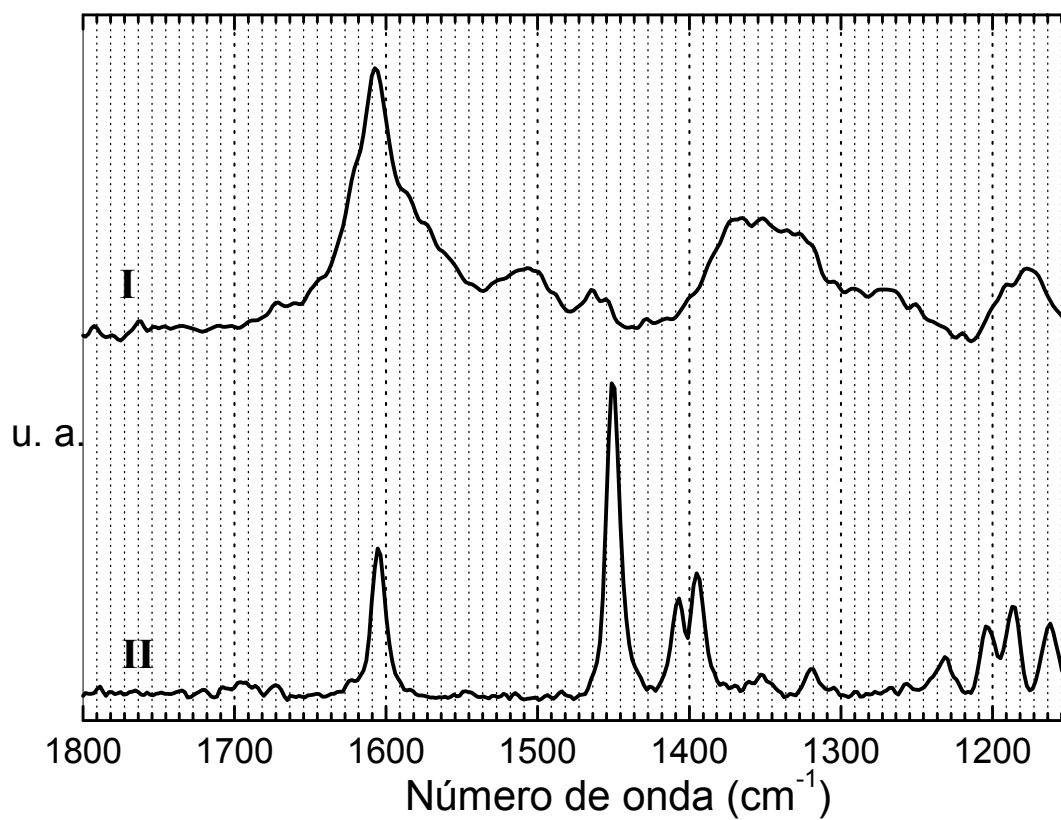


Figura 19. Espectros FT-Raman da resina quelante (I) e ligante 4-[8-hidroxiquinoleína-5-diazenil] ácido benzóico (II) obtido pela diazotização do ácido *p*-amino benzóico.

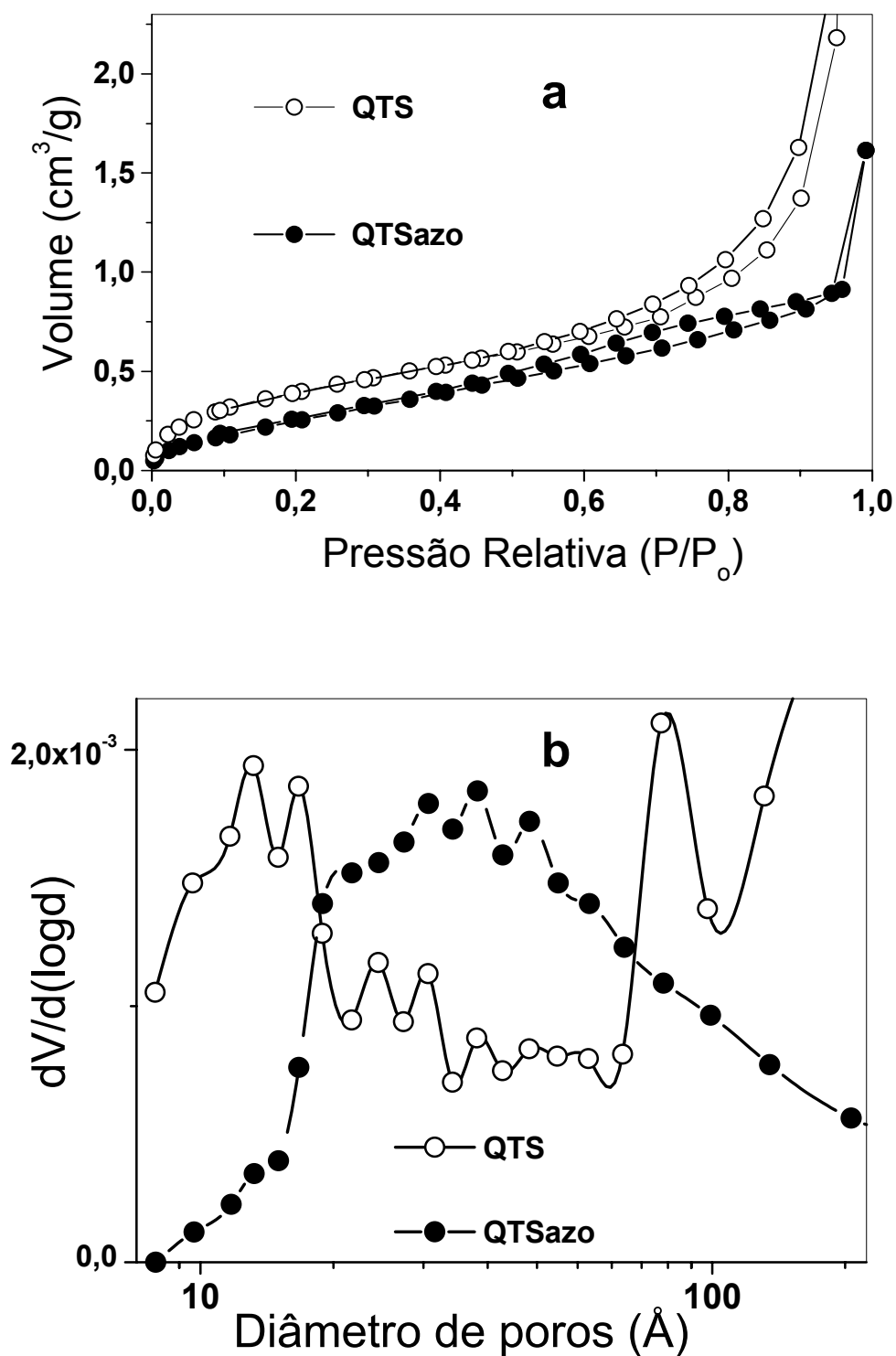


Figura 20. Isoterma de fisiosorção de nitrogênio (a) da quitosana (QTS) e resina quelante (QTSazo). Relação entre volume de poros x diâmetro médio de poros (b) da quitosana (QTS) e funcionalização via diazotização da quitosana (QTSazo).

A análise termogravimétrica permitiu acompanhar a perda de massa das amostras de quitosana e da resina quelante, com a variação da temperatura. A Figura 21 mostra os termogramas da quitosana e resina quelante via diazotização da quitosana. A quitosana (QTS) apresentou uma perda de massa (6,40%) relativa à água fracamente adsorvida no intervalo de 40,68 °C até 103,21 °C. A decomposição do biopolímero ocorreu a 325,53 °C, entre 290,13 °C a 364 °C com uma perda de massa de 68,35 %.

A resina quelante apresentou uma perda de massa de 14 % relativa a água fracamente adsorvida entre 40 °C e 140 °C, indicando que o material possui características higroscópicas, a 290 °C ocorre a perda de 67,5 %. As análises dos intermediários indicaram perdas de massa de 260 °C para a nitrobenzilação e 265 °C para a espécie amino derivada.

A análise de calorimetria de varredura diferencial teve como objetivo acompanhar as transições de fase por avaliação da perda ou absorção de calor com a variação da temperatura. A Figura 21 mostra as análises térmicas de DSC obtidos para a quitosana e resina quelante. A quitosana apresentou duas transições de fase características, um pico exotérmico ($-326,09 \text{ J g}^{-1}$) em 111,26 °C e um endotérmico ($169,55 \text{ J g}^{-1}$) em 306,72 °C. A resina quelante apresentou duas transições de fase, um pico exotérmico (-780 J g^{-1}) em 111,76 °C e um pico endotérmico ($46,641 \text{ J g}^{-1}$) em 250 °C. Os resultados das análises térmicas de TGA e DSC da quitosana e da resina quelante demonstram uma diferença estrutural obtida pela diazotização seguido do acoplamento da oxina.

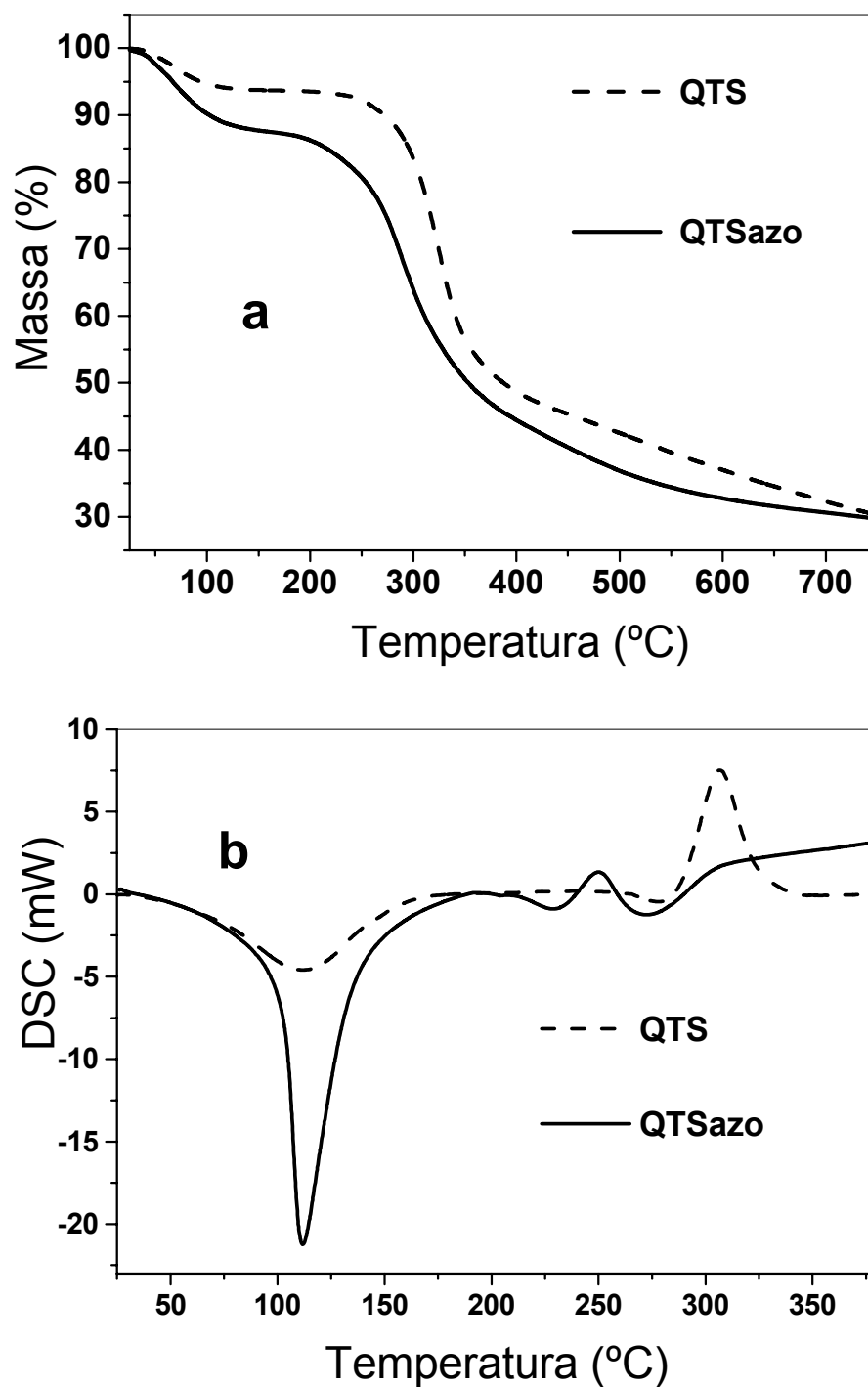


Figura 21. Análise Termogravimétrica (a) e Calorimetria de Varredura Diferencial (b) das amostras de quitosana (QTS) e da resina quelante obtida pela diazotização da quitosana com acoplamento da oxina (QTSazo).

Os espectros de difratograma de raios-X da quitosana e da resina quelante (Fig. 22), destacam os graus de cristalinidade em relação à conformação das cadeias biopoliméricas. O difratograma da quitosana (QTS) apresenta picos em $10,60^\circ$ e $19,95^\circ$ característicos, indicando um estado ordenado (semicristalino) das cadeias poliméricas. A resina quelante (QTSazo) obtida pela diazotização da quitosana com a imobilização do agente quelante oxina, conservou as propriedades semicristalinas com pico próximo a 20° sem alargamento e, perda de cristalinidade próxima a 10° .

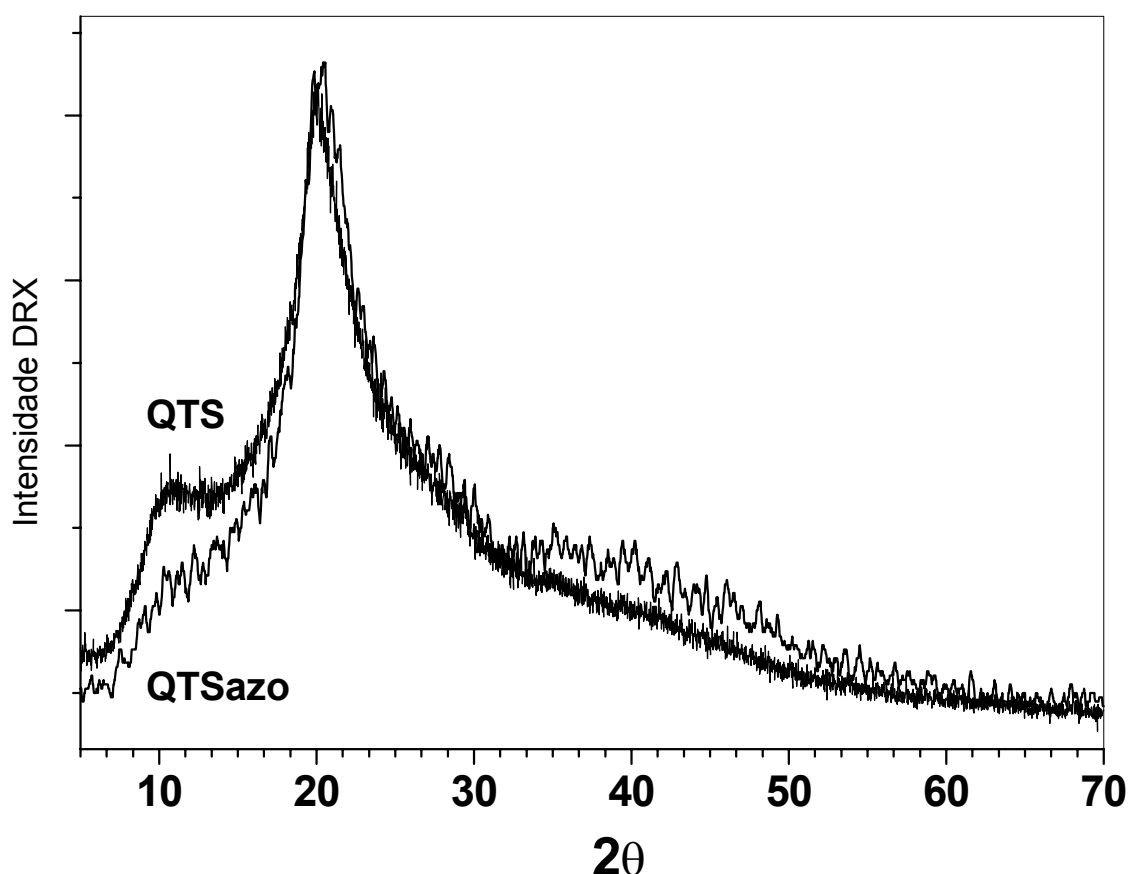


Figura 22. Difratograma de Raios-X da quitosana (QTS) e da resina quelante (QTSazo) obtida pela diazotização da quitosana com o acoplamento da oxina

4.5. Estudos de Pré-concentração

Os estudos de pré-concentração foram feitos no laboratório LCEA utilizando o sistema de pré-concentração automatizado contendo válvulas solenóides (p. 33) e no laboratório QUITTECH utilizando o sistema de pré-concentração com injetor comutador (p. 31), avaliados por FIA-FAAS.

As resinas quelantes obtidas pela impregnação da sulfoxina via spray-dryer (p. 25) e diazotização da quitosana com acoplamento da oxina (p. 27), foram utilizadas nos estudos de pré-concentração.

Os íons metálicos Cd^{2+} e Cu^{2+} foram pré-concentrados com a resina quelante obtida pela imobilização da oxina no sistema automatizado FIA-FAAS. O sistema com injetor comutador FIA-FAAS foi utilizado na pré-concentração do íon Pb^{2+} com a resina quelante obtida pela imobilização da oxina. A resina quelante obtida pela impregnação da sulfoxina foi utilizada nos estudos com os íons de metais Cd^{2+} e Cu^{2+} no sistema automatizado com válvulas solenóides FIA-FAAS.

Os parâmetros de pré-concentração envolvendo as prâmetros operacionais: potencial hidrogeniônico, concentração do eluente, vazão de pré-concentração e de eluição foram otimizados univariadamente. Para efeito de comparação entre os diferentes sistemas e as resinas quelantes, as condições experimentais de pré-concentração foram mantidas em condições semelhantes. As resinas quelantes foram avaliadas nos estudos de recuperações dos íons metálicos previamente adicionados e, posteriormente analisados em amostras de água: potável, mineral, salina, lacustre e amostra certificada de tecido de ostra.

4.5.1. Pré-concentração Utilizando a Resina Quelante obtida pela Impregnação do Ligante Sulfoxina nas Microesferas de Quitosana

A resina quelante obtida pela impregnação do ligante sulfoxina na forma de microesferas de quitosana via secagem à vapor, foi utilizada para a pré-concentração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistemas FIA-FAAS. As concentrações iniciais foram estabelecidas considerando a sensibilidade analítica de cada metal por FAAS e a forma dos picos nos sinais transientes.

A máxima retenção de Cu^{2+} ocorreu na faixa de pH 8 a pH 10 e para Cd^{2+} a pH 7,0. As vazões de pré-concentração e eluição para os analitos foram de $7,2 \text{ mL min}^{-1}$ e $5,0 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente.

O fator de enriquecimento para Cd^{2+} foi de 13,9 com um fator de recuperação de 54 % e para Cu^{2+} o fator de enriquecimento foi de 19,1 com um fator de recuperação de 74 %, usando tempos de pré-concentração de 90 s.

Os limites de detecção foram de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd^{2+} e $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ para o íon Cu^{2+} . Os analitos tiveram um coeficiente de variação de 0,7 e 0,6%, para as soluções contendo $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n=7$) para Cu^{2+} e $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n=7$) para Cd^{2+} respectivamente, indicando uma alta precisão.

A acuracidade do método foi avaliada pela técnica de recuperação dos íons metálicos, em análises de amostras de água potável e água de um lago, com recuperações entre 97,2 e 107,3 % em anuência com o aumento da força iônica.

4.5.1.1. Avaliação dos parâmetros operacionais na pré-concentração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} na resina quelante obtida pela impregnação do ligante sulfoxina nas microesferas de quitosana

Os parâmetros operacionais no processo de pré-concentração definidos primeiramente como potencial hidrogeniônico, vazões de pré-concentração e eluição e concentração do eluente foram otimizados pelo método univariado, considerando a máxima sensibilidade e reprodutibilidade nas medidas dos sinais.

A figura 23 apresenta o estudo de recuperação em relação à variação do potencial hidrogeniônico, no intervalo de pH 2,0 a pH 11,0 com variações de potencial hidrogeniônico menores ou iguais a uma unidade.

A avaliação detalhada do potencial hidrogeniônico é determinante na pré-concentração de íons metálicos em resinas quelantes, para a obtenção de uma maior seletividade e sensibilidade analítica. O íon Cu^{2+} apresentou entre pH 8,0 a pH 10,0 um gradiente de recuperação, com a melhor repetibilidade do sinal transiente alcançada a pH 9,0 com um coeficiente de variação igual a 0,8 %. A análise de Cd^{2+} na pré-concentração possibilitou um ajuste preciso nas condições de recuperação, a máxima recuperação do analito ocorreu a pH 7,0 com coeficiente de variação de 0,1 %.

A análise na variação percentual de recuperação do íon Cd^{2+} (Fig. 24) em relação à recuperação máxima a pH 7,0, foi avaliada com 0,5 u. de pH e com diminuições de 36,5 % a pH 6,5 e de 17,9 % a pH 7,5 indicando efeito pronunciado do íon Cd^{2+} frente a pequenas variações de potencial hidrogeniônico com relação à resina quelante impregnada com sulfoxina obtida pelo método de secagem à vapor.

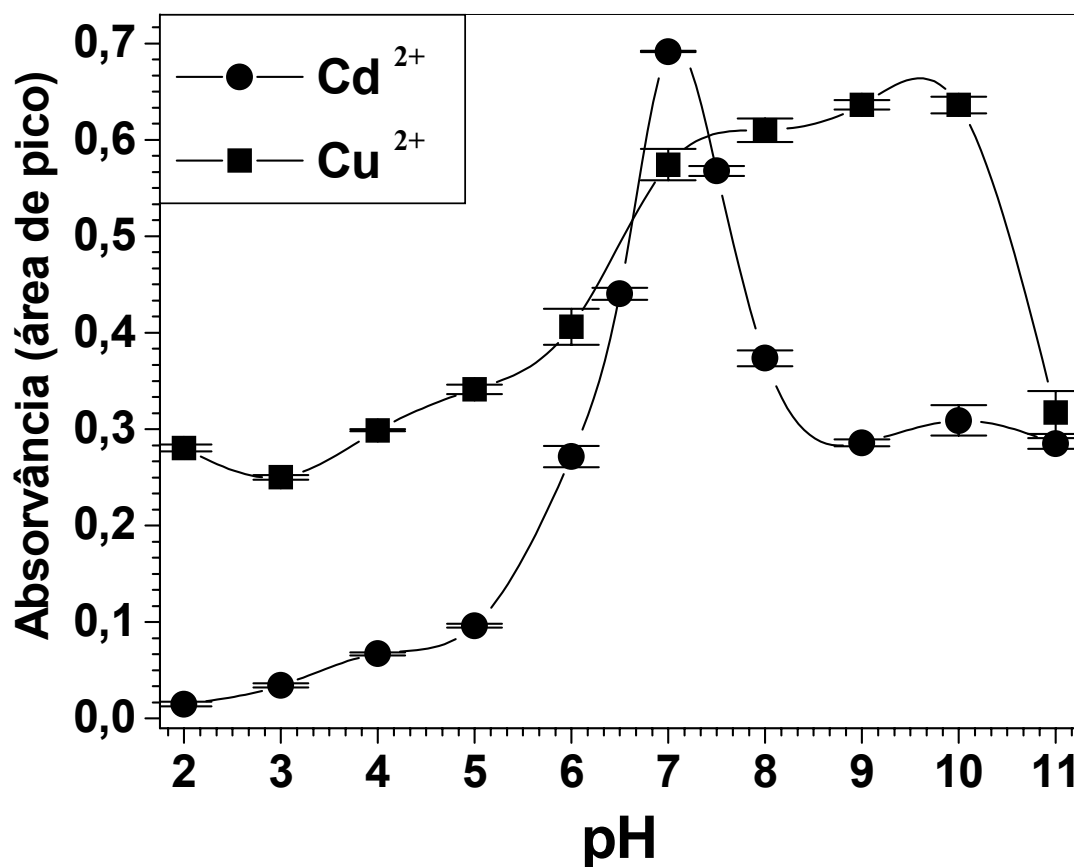


Figura 23. Efeito do potencial hidrogeniônico na pré-concentração de Cd^{2+} e Cu^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana. Parâmetros Experimentais: Concentração das amostras Cu^{2+} $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e Cd^{2+} $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$; massa da resina quelante 80 mg; concentração do eluente $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s.; vazão do eluente $5,2 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ para Cu^{2+} e Cd^{2+} .

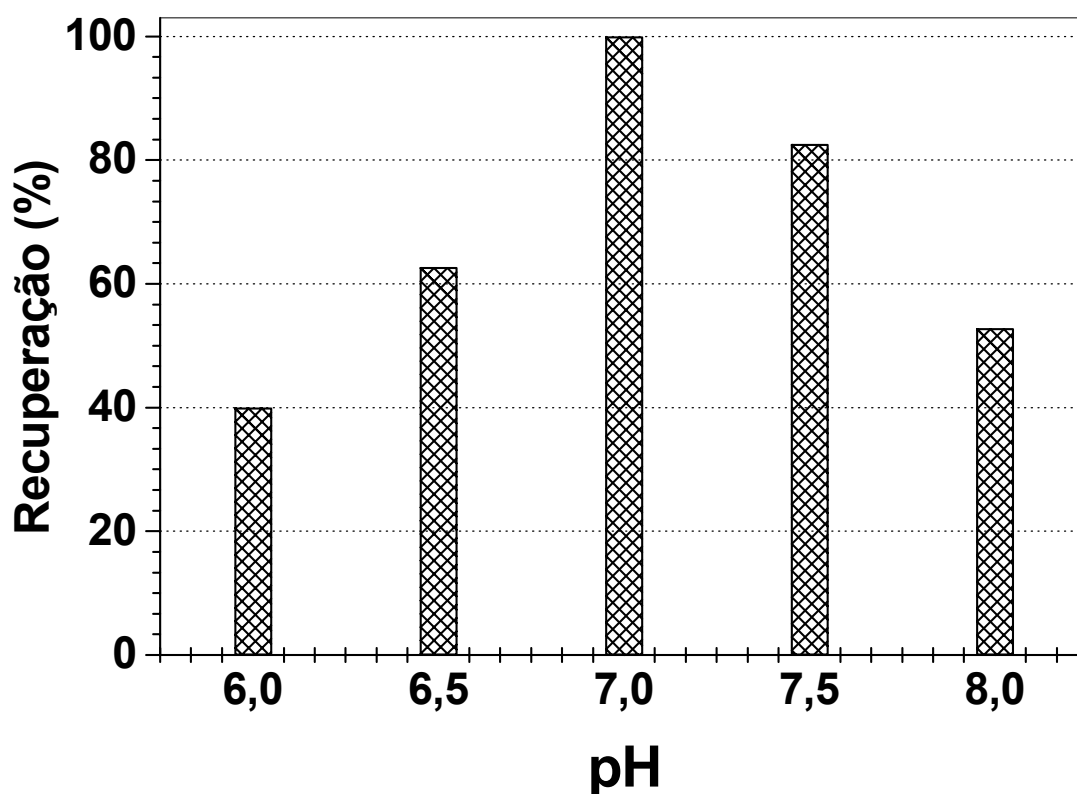


Figura 24. Variação dos potenciais hidrogeniônicos na pré-concentração do íon Cd^{2+} considerando pH 7,0 o potencial máximo de retenção no sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana. Parâmetros experimentais de pré-concentração: concentração da amostra de Cd^{2+} $30,0 \mu\text{gL}^{-1}$; massa da resina quelante 80 mg; concentração do eluente 1 mol L^{-1} ; taxa de aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s.; vazão do eluente $5,2 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$.

As aplicações das resinas quelantes dependem em certa extensão da propriedade cinética em fluxo em reter as espécies de interesse. Uma resina quelante altamente seletiva mas com propriedades cinéticas em fluxo ineficientes, possui uma aplicação comprometida nos estudos de pré-concentração.

Os efeitos da vazão de pré-concentração dos analitos Cd^{2+} e Cu^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha, utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina, foram estudados entre $3,3 \text{ mL min}^{-1}$ a $8,4 \text{ mL min}^{-1}$ (Fig. 25). A vazão de pré-concentração de $7,2 \text{ mL min}^{-1}$ com coeficientes de variação menores que 0,8 % foi selecionada para as etapas de pré-concentração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , resultando em frequências analíticas altas.

A propriedade de intumescimento da resina quelante foi observada pelas variações nos volumes ocupados na mini-coluna pela resina, com a passagem de uma solução de álcool (10 % v/v) e água destilada alternadamente seguido da comutação em fluxo. Este procedimento, também possibilitou a retirada de micro-bolhas de ar eventualmente contidas na coluna preenchida, devido a uma diminuição da tensão superficial. O intumescimento contribui no processo de difusão dos íons, facilitando a percolação aos sítios quelantes. No entanto, o grau de intumescimento precisa ser controlado, sob o risco de vazamentos e danos no sistema em virtude do aumento da pressão hidrodinâmica. As ligações cruzadas com glutaraldeído, promoveram um empacotamento uniforme da resina quelante na mini-coluna e uma maior estabilidade química as condições de pré-concentração e eluição (HNO_3).

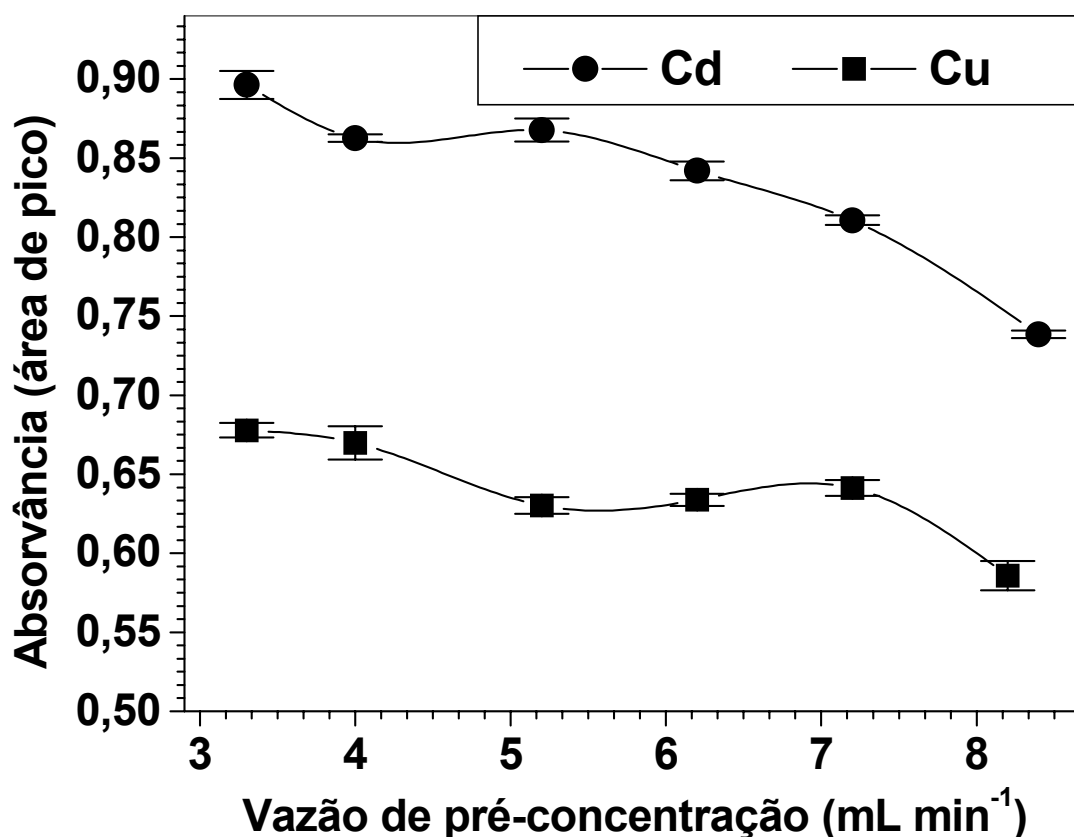


Figura 25. Efeito na vazão de pré-concentração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana. Parâmetros experimentais de pré-concentração: pH 9,0 para Cu^{2+} e pH 7,0 para Cd^{2+} ; massa da resina quelante 80 mg; concentração das amostras Cu^{2+} 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e Cd^{2+} 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; concentração do eluente 1,0 mol L^{-1} ; taxa de aspiração do FAAS 5,0 mL min^{-1} ; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente 5,2 mL min^{-1} .

Com o objetivo de promover uma melhor eficiência na descomplexação dos íons em função da propriedade ácido-base da sulfoxina foram feitos estudos nas variações das concentrações do eluente (HNO_3) entre 0,1 a 3,0 mol L⁻¹ (Fig. 26). A recuperação com relação a dessorção para o íon Cd^{2+} diminuiu sensivelmente e para o íon Cu^{2+} permaneceu praticamente constante acima de 0,5 mol L⁻¹.

Os íons de metais de transição possuem diferentes graus de solvatação devido às propriedades ácidas dos cátions, o que poderia levar a uma diminuição no grau de solvatação do íon Cd^{2+} frente à quantidade de íons H^+ em soluções extremamente ácidas, o que não ocorreu com o íon Cu^{2+} . Os íons de metais de transição possuem propriedades aquo-ácidas e diferentes se comparado aos metais alcalinos (Shriver 2003).

Uma melhor recuperação no estudo de concentração do eluente (HNO_3) foi entre 0,1 mol L⁻¹ a 0,5 mol L⁻¹ para Cd^{2+} e entre 0,5 mol L⁻¹ a 3,0 mol L⁻¹ para Cu^{2+} . As concentrações selecionadas para Cd^{2+} e Cu^{2+} foram 0,5 mol L⁻¹ e 2,0 mol L⁻¹ respectivamente, com coeficientes de variação iguais a 0,6 %.

As vazões de eluição selecionadas foram 5,0 mL min⁻¹ (Fig. 27) para os analitos Cd^{2+} e Cu^{2+} com coeficientes de variação abaixo de 0,7 %. Sinais analíticos transientes obtidos com vazões de eluição inferiores a 5,0 mL min⁻¹ apresentaram um alargamento e deformação no pico do sinal transiente seguido do aumento no volume durante o estágio de descomplexação e, um maior tempo de leitura com diminuições na frequência analítica.

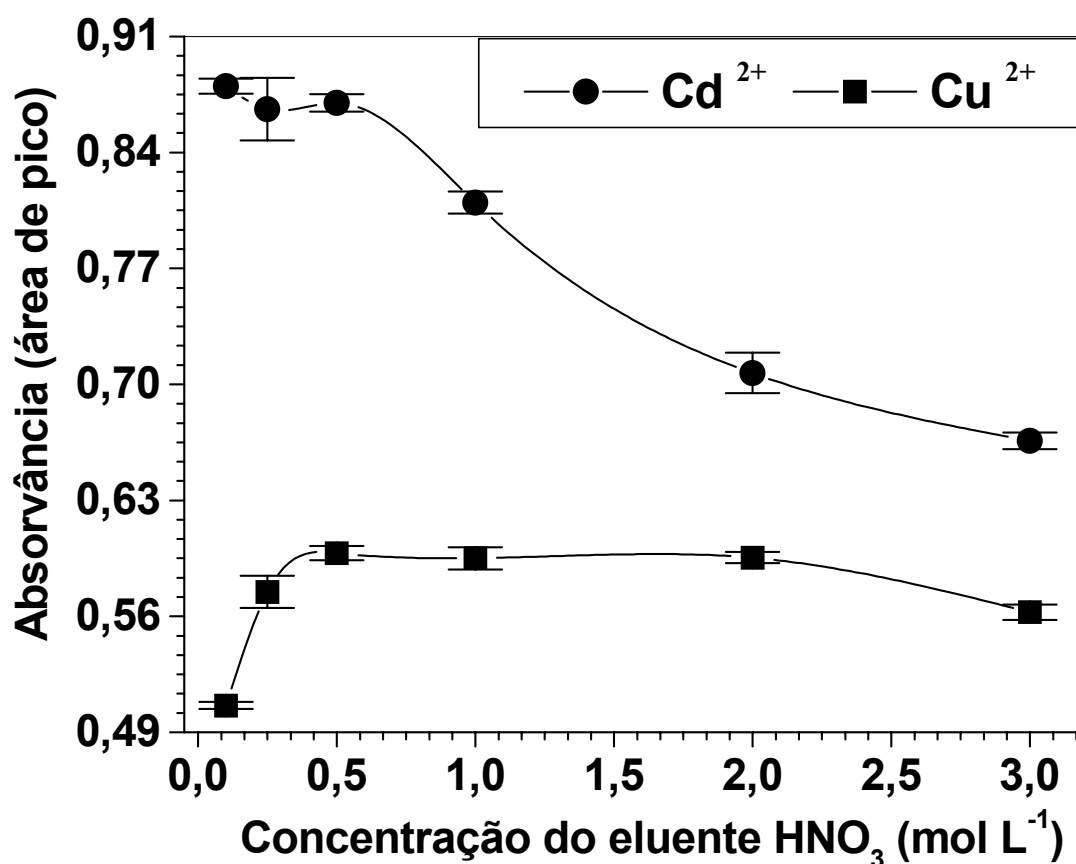


Figura 26. Efeito na concentração do eluente (HNO₃) na pré-concentração dos íons Cu²⁺ e Cd²⁺ para o sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana. Parâmetros experimentais de pré-concentração: pH 9,0 para Cu²⁺ e pH 7,0 para Cd²⁺; massa da resina quelante 80 mg; conc. das amostras Cu²⁺ 50,0 µg L⁻¹ e Cd²⁺ 30,0 µg L⁻¹; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente 5,2 mL min⁻¹; vazão de pré-concentração 7,2 mL min⁻¹.

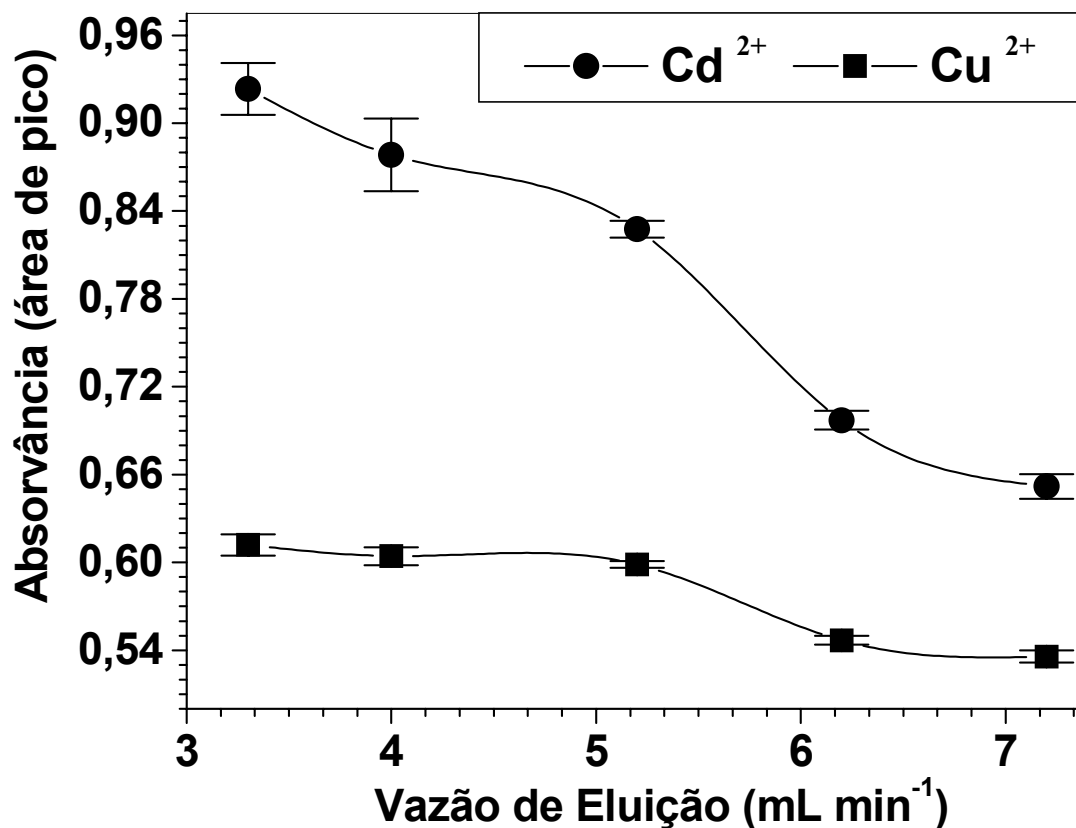


Figura 27. Efeito na vazão de eluição para a pré-concentração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} no sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida pela microencapsulação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana. Parâmetros experimentais de pré-concentração: pH 9,0 para Cu^{2+} e pH 7,0 para Cd^{2+} ; conc. das amostras Cu^{2+} 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e Cd^{2+} 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; conc. do eluente 2,0 mol L^{-1} Cu^{2+} e 0,5 mol L^{-1} Cd^{2+} ; tempo de leitura 20 s; vazão de pré-concentração 7,2 mLmin⁻¹.

4.5.1.2. Propriedades analíticas de mérito dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} na resina quelante obtida pela impregnação do ligante sulfoxina nas microesferas de quitosana

Critérios apropriados de representação quantitativa podem ser usados para decidir se o método instrumental é conveniente para resolver determinado problema analítico.

A representação das características do sistema foram definidas pelas propriedades analíticas de mérito envolvendo a faixa de concentração de trabalho, precisão, sensibilidade, limite de detecção, fatores de enriquecimento e fatores de recuperação.

Nas curvas analíticas por pré-concentração os sinais transientes com relação ao aumento da concentração por FIA-FAAS foram avaliados observando as regiões de saturação do sistema e a linearidade. O sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides usando a resina quelante obtida pela impregnação forneceu curvas de calibração para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} com diferentes graus de saturação (Fig. 28).

Os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} apresentaram coeficientes de correlação linear (r) e sensibilidades analíticas em uma ampla faixa de concentração (Tabela 01). As faixas encontradas no sistema foram avaliadas considerando o coeficiente de correlação linear (r). O íon Cu^{2+} apresentou faixas mais amplas de concentração com coeficiente de correlação linear com $r > 0,99$ entre as concentrações $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a $400,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e para Cd^{2+} entre as concentrações $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

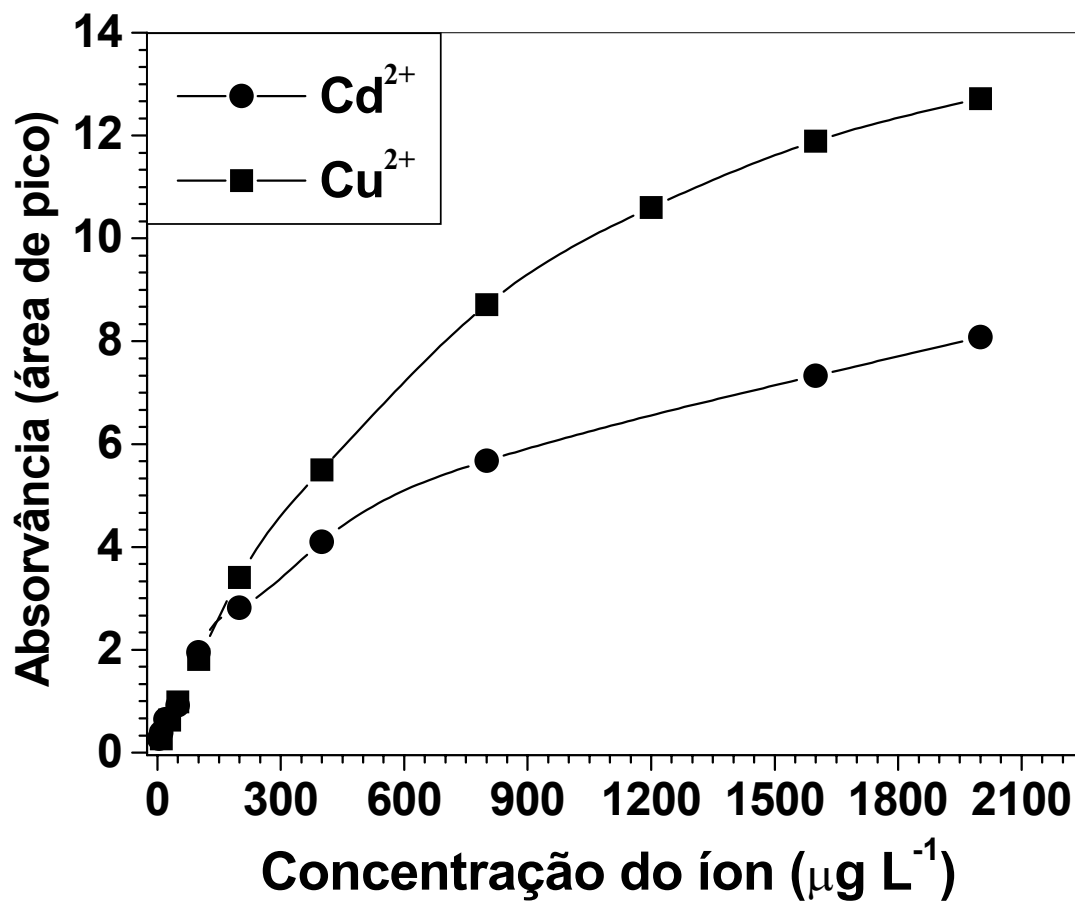


Figura 28. Curvas de calibração dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} do sistema de pré-concentração em linha utilizando válvulas solenóides e a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana. Parâmetros experimentais: pH 9 para Cu^{2+} e pH 7,0 para Cd^{2+} ; conc. do eluente $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ para Cu^{2+} e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Cd^{2+} ; taxa de aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão de pré-concentração $7,2 \text{ mL min}^{-1}$.

Tabela 01. Análise das curvas de calibração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} no sistema de pré-concentração em linha utilizando válvulas solenóides e a resina quelante obtida pela impregnação do reagente sulfoxina no biopolímero quitosana.

Íon Metálico	Faixa de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Coeficiente de correlação linear (r)	Sensibilidade analítica (b) $y = a + b.x$
Cd^{2+}	5,0 – 20,0	0,9992	0,0253
	5,0 – 100,0	0,9910	0,0169
	5,0 – 200,0	0,9860	0,0132
Cu^{2+}	10,0 – 50,0	0,9999	0,0180
	10,0 – 200,0	0,9996	0,0170
	10,0 – 400,0	0,9935	0,0134

As propriedades analíticas de mérito avaliadas no sistema, foram obtidas usando os parâmetros otimizados, com um tempo de pré-concentração de 90,0 s. A partir da vazão de pré-concentração otimizada de $7,2 \text{ mL min}^{-1}$ o volume referente à pré-concentração foi de 10,80 mL.

A faixa de concentração da curva analítica de trabalho selecionada foi de $5,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ a $25,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para o íon Cd^{2+} $\mu\text{g L}^{-1}$ a $10,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ a $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para íon Cu^{2+} . As faixas de concentração selecionadas levaram em consideração a sensibilidade e o coeficiente de correlação linear das curvas de calibração.

O cálculo do fator de enriquecimento é um critério utilizado para avaliar sistemas de pré-concentração [Fang 1984]. Teoricamente o fator de enriquecimento é a razão entre a concentração do analito no concentrado e a concentração na amostra original. No entanto de acordo com a recuperação da resina quelante utilizada no sistema de pré-concentração, o fator de enriquecimento pode estar abaixo do valor teórico esperado.

O fator de enriquecimento pode ser considerado como uma forma de avaliar as resinas quelantes e o sistema FIA-FAAS. Uma melhor avaliação dos fatores de enriquecimento pode ser feita avaliando a razão entre as sensibilidades das curvas com e sem pré-concentração [Fang 1993].

Os fatores de enriquecimento foram calculados segundo a razão das inclinações nas curvas analíticas de trabalho (Fig. 29) obtidas sem pré-concentração e com pré-concentração dos analitos.

As curvas com pré-concentração resultaram nas seguintes equações:

$$(\text{Cd}^{2+}) Y = 0,10522 + 0.02616.X \quad (r = 0.99886) \quad 5,0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ a } 25,0 \mu\text{g L}^{-1}$$

$$(\text{Cu}^{2+}) Y = 0,09141 + 0.01803.X \quad (r = 0.99992) \quad 10,0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ a } 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$$

As curvas sem pré-concentração resultaram nas seguintes equações:

$$(\text{Cd}^{2+}) Y = 0,10185 + 0.00188.X \quad (r = 0.99958) \quad 130,0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ a } 650,0 \mu\text{g L}^{-1}$$

$$(\text{Cu}^{2+}) Y = 0,03752 + 0.000943.X \quad (r = 0.99998) \quad 260,0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ a } 1300,0 \mu\text{g L}^{-1}$$

O cálculo para as concentrações das curvas analíticas sem pré-concentração, foram feitos considerando o volume de pré-concentração de 10,80 mL e o volume de eluição de 415 μL . Os gráficos sem pré-concentração foram feitos com aspiração direta de 415 μL da solução analítica concentrada, contida em um pequeno frasco de vidro e aspirado pelo sistema FAAS. O volume de 415 μL foi calculado levando em consideração a velocidade de eluição de 5,0 mL min^{-1} em um intervalo de 5,0 s relativo aos sinais transientes, medidos como área de pico no sistema de pré-concentração em linha.

O limite de detecção foi calculado segundo a concentração dos analitos com respostas equivalentes, considerando 3 vezes o desvio padrão do branco segundo o número de medidas $n=11$. O coeficiente de variação foi calculado para as amostras contendo 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o íon Cu^{2+} e 15,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o íon Cd^{2+} segundo o número de medidas $n=7$ (Tabela 02).

Tabela 02. Propriedades analíticas de mérito do sistema de pré-concentração FIA-FAAS utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do ligante sulfoxina no biopolímero quitosana para a determinação dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} .

Propriedades Analíticas de Mérito	Cu^{2+}	Cd^{2+}
Faixa de Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10,0 – 50,0	5,0 – 25,0
Coeficiente de correlação linear	0,9999	0,9988
Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,3	0,2
Coeficiente de variação (%)	0,7	0,6
*FE	19,1	13,9
**FR (%)	74	54

*O fator de enriquecimento (FE) foi calculado segundo a razão entre as inclinações das curvas com pré-concentração em linha e sem pré-concentração por aspiração direta no sistema nebulizador FAAS das amostras concentradas

**O fator de recuperação foi calculado $\text{FE} = \text{FR} \cdot (\text{Va}/\text{Ve})$ onde FE é o fator de enriquecimento, FR é o fator de recuperação, Va é o volume de amostra pré-concentrada (10,80 mL) considerando a vazão e o tempo de pré-concentração e, Ve é o volume de amostra eluída (415 μL).

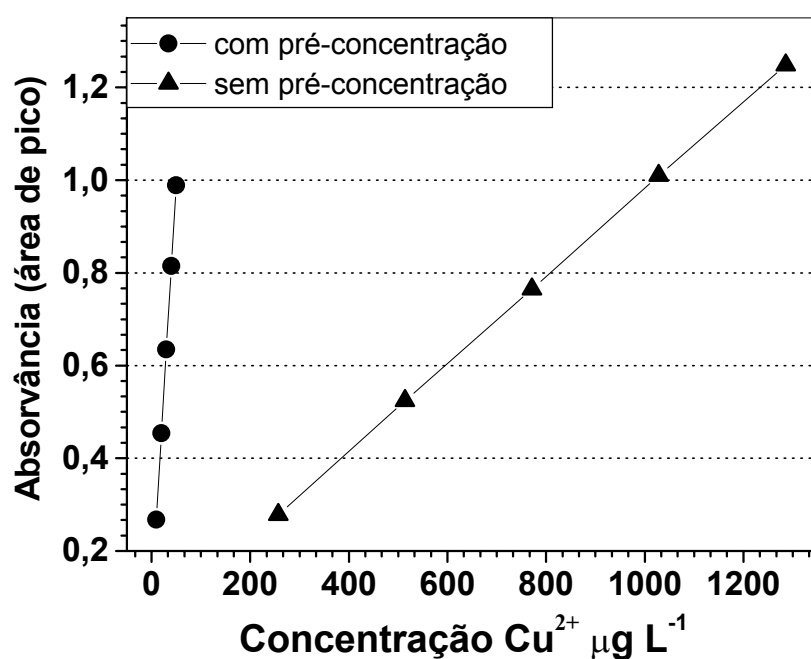
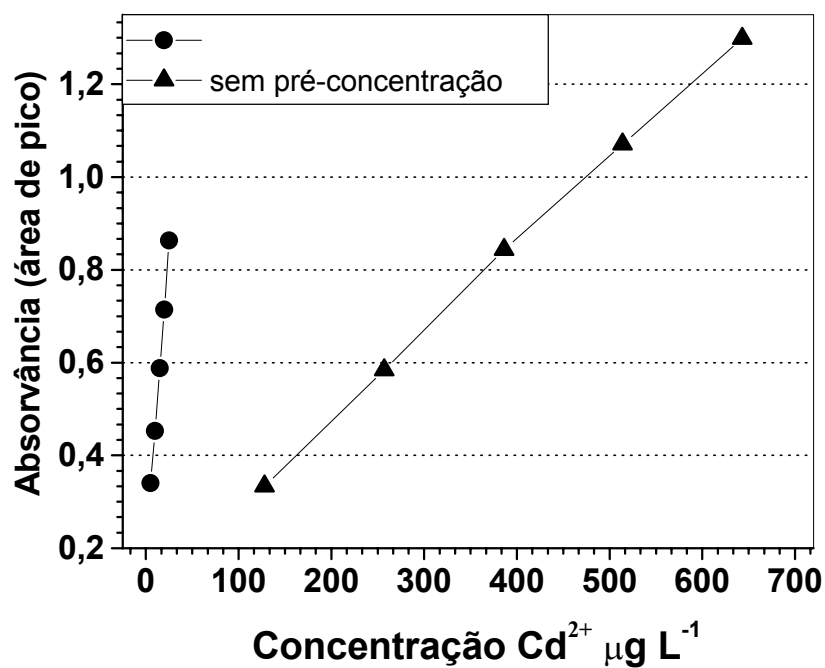


Figura 29. Curvas de calibração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} no sistema com pré-concentração e sem pré-concentração com a resina quelante obtida pela impregnação da sulfoxina no biopolímero quitosana.

4.5.1.3. Estudos de eficiência da resina obtida pela impregnação

Com a finalidade de avaliar a eficiência do sistema FIA-FAAS, foram realizados testes de recuperação com a resina quelante obtida pela impregnação do ligante sulfoxina no biopolímero.

A resina quelante foi aplicada na análise de água potável e água de um lago, previamente filtradas antes das análises de pré-concentração. Uma alíquota da solução amostra com posterior adição de 5,0 mL da solução tampão para o ajuste de potencial hidrogeniônico e completado a 100,0 mL.

Inicialmente as recuperações percentuais dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} ficaram entre 81,6 e 90,9 %. A avaliação da força iônica na solução com a adição de NaCl nas amostras de água potável e água do lago possibilitaram uma melhora recuperação e reprodutibilidade do analito. Foram feitos adição de 60,0 μL de NaCl 10 % (m/v) nas amostras de Cu^{2+} possibilitando recuperações na faixa de aproximadamente 100 % e com excelente reprodutibilidade (Fig. 30). Os resultados obtidos nos testes de recuperação dos íons metálicos são apresentados nas Tabelas 03 e 04.

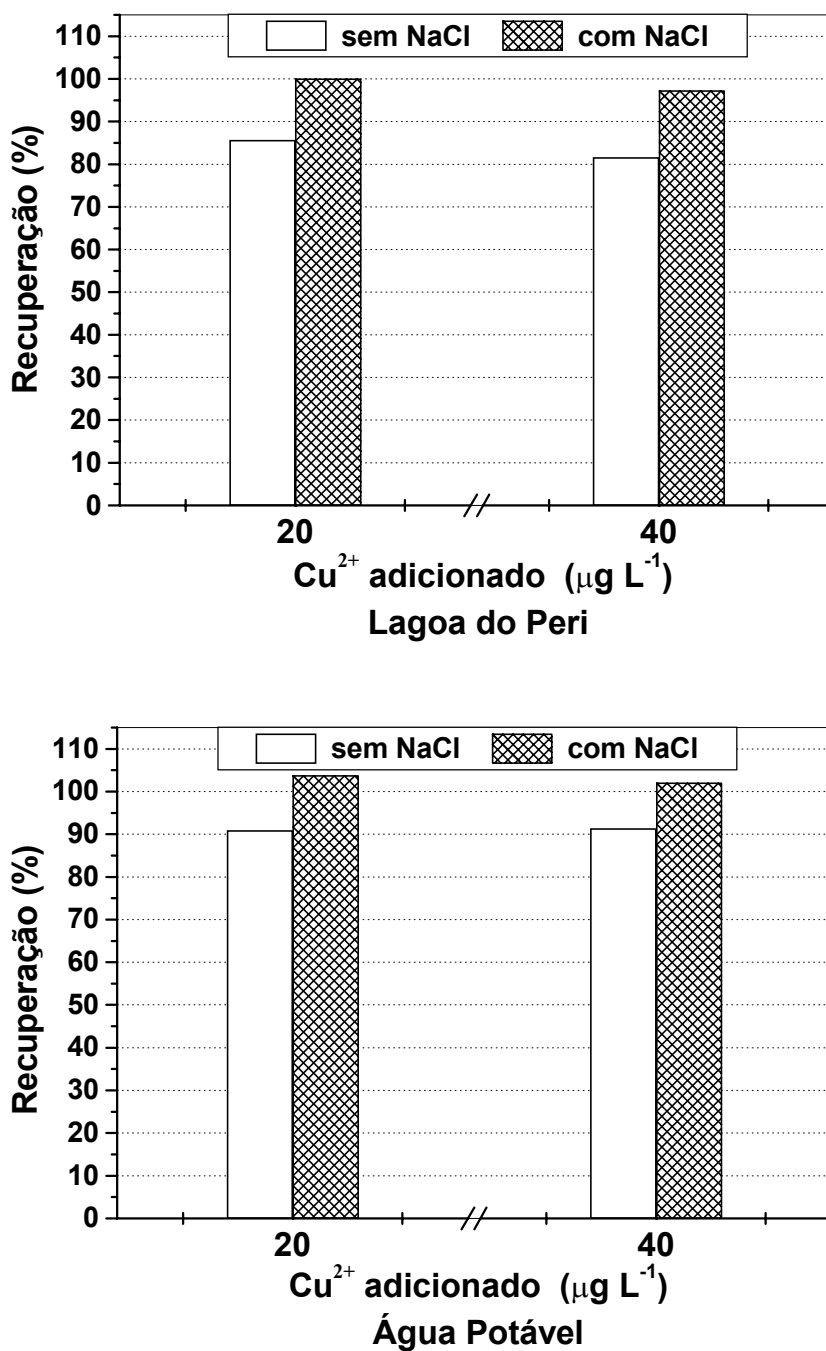


Figura 30. Efeito das recuperações de íon Cu^{2+} adicionado nas amostras de água potável e Lagoa do Peri com adição e sem adição de 60,0 μL de NaCl (10% v/v). Sistema com pré-concentração utilizando a resina quelante obtida pela impregnação da sulfoxina no biopolímero quitosana.

Tabela 03. Estudos de recuperação do íon Cu^{2+} no sistema de pré-concentração em linha utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do ligante sulfoxina com o biopolímero quitosana com a determinação por FAAS, em amostras de água potável e água de um lago.

Amostra de água	Cu^{2+}	Cu^{2+}	Cu^{2+}	Cu^{2+} *	Cu^{2+} *
	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Determinado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Determinado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água Potável	20,0	$18,16 \pm 0,17$	90,8	$21,17 \pm 0,18$	105,8
	40,0	$36,55 \pm 0,26$	91,4	$40,86 \pm 0,38$	102,1
Lagoa do Peri	20,0	$17,14 \pm 0,29$	85,7	$20,03 \pm 0,17$	100,1
	40,0	$32,65 \pm 0,31$	81,6	$38,93 \pm 0,21$	97,3

* Recuperação de Cu^{2+} com adição de 60,0 μL de NaCl (10 % m/v)

Tabela 04. Estudo de recuperação do íon Cd^{2+} no sistema de pré-concentração em linha utilizando a resina quelante obtida pela impregnação do ligante sulfoxina com o biopolímero quitosana com a determinação por FAAS, em amostras de água potável e água de um lago.

Amostra de água	Cd^{2+} Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd^{2+} Determinado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd^{2+} * Recuperação (%)
Água Potável	10,0	$10,73 \pm 0,15$	107,3
	20,0	$20,52 \pm 0,20$	102,6
Lagoa do Peri	10,0	$9,72 \pm 0,32$	97,2
	20,0	$19,48 \pm 0,08$	97,4

*Recuperação de Cd^{2+} com adição de 60,0 μL de NaCl (10 % m/v)

4.5.2. Pré-concentração utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização da quitosana com o acoplamento do ligante oxina

A resina quelante obtida pela diazotização da quitosana com o acoplamento do ligante oxina foi utilizada na pré-concentração dos analitos Cd^{2+} e Cu^{2+} . Os íons de metais foram enriquecidos na mini-coluna com a utilização de válvulas solenóides no controle das etapas de pré-concentração e eluição, seguida da determinação por FAAS.

As propriedades analíticas de mérito foram obtidas usando os parâmetros previamente otimizados pelo método univariado segundo o potencial hidrogeniônico, vazão de pré-concentração, concentração do eluente e vazão do eluente, utilizando um tempo de 90 s de pré-concentração. As resinas quelantes exibiram uma alta seletividade para Cd^{2+} a pH 7,0 e para Cu^{2+} a pH 10,0. O efeito da concentração de HNO_3 como eluente foi avaliada e os analitos apresentaram a melhor resposta com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com coeficientes de variação menores que 0,6 %.

Os analitos tiveram coeficientes de variação de 1,5 % e 0,7 % para as soluções de Cd^{2+} e Cu^{2+} com o número de medidas consecutivas de $n=7$ contendo $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ dos íons de metais. Os limites de detecção foram de $0,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd^{2+} e $0,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu^{2+} . A eficiência da resina quelante e a acuracidade do método proposto foram avaliadas pela técnica de adição e recuperação de íons de metais, na análise de água potável, água de um lago e água de uma lagoa. A exatidão do método foi analisada com amostra certificada de tecido de ostra.

4.5.2.1. Avaliação dos parâmetros operacionais na pré-concentração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} na resina quelante obtida pela síntese via diazotização

Os parâmetros operacionais foram avaliados em condições semelhantes em relação aos estudos anteriores de pré-concentração, promovendo uma comparação entre as diferentes resinas quelantes e sistemas utilizados nos processos de enriquecimento dos íons de metais.

A faixa de potencial hidrogeniônico avaliado na pré-concentração para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} foi de pH 2,0 a pH 11,0, observando a máxima recuperação, com variações de uma unidade no potencial hidrogeniônico. A máxima recuperação ocorreu a pH 7,0 para Cd^{2+} e a pH 10,0 para Cu^{2+} com coeficientes de variação de 0,9 %. O íon Cd^{2+} apresentou uma faixa estreita de potencial hidrogeniônico em relação à máxima recuperação (Fig. 31)

Um estudo da variação de potencial hidrogeniônico (Fig. 32) na determinação de Cd^{2+} considerando a recuperação máxima a pH 7,0 indica a precisão no ajuste do potencial hidrogeniônico. A recuperação varia de 40,0 % a pH 6,0 e de 31,4 % a pH 8,0 portanto a variação de uma unidade de potencial hidrogeniônico altera a intensidade do sinal transiente.

Os estudos com a resina quelante impregnada com a sulfoxina apresentam semelhantes considerações, provavelmente o fator determinante na retenção do íon Cd^{2+} em relação ao potencial hidrogeniônico do anel quelato (5 membros) contendo o grupo fenol e piridínico das hidroxibenzopiridinas.

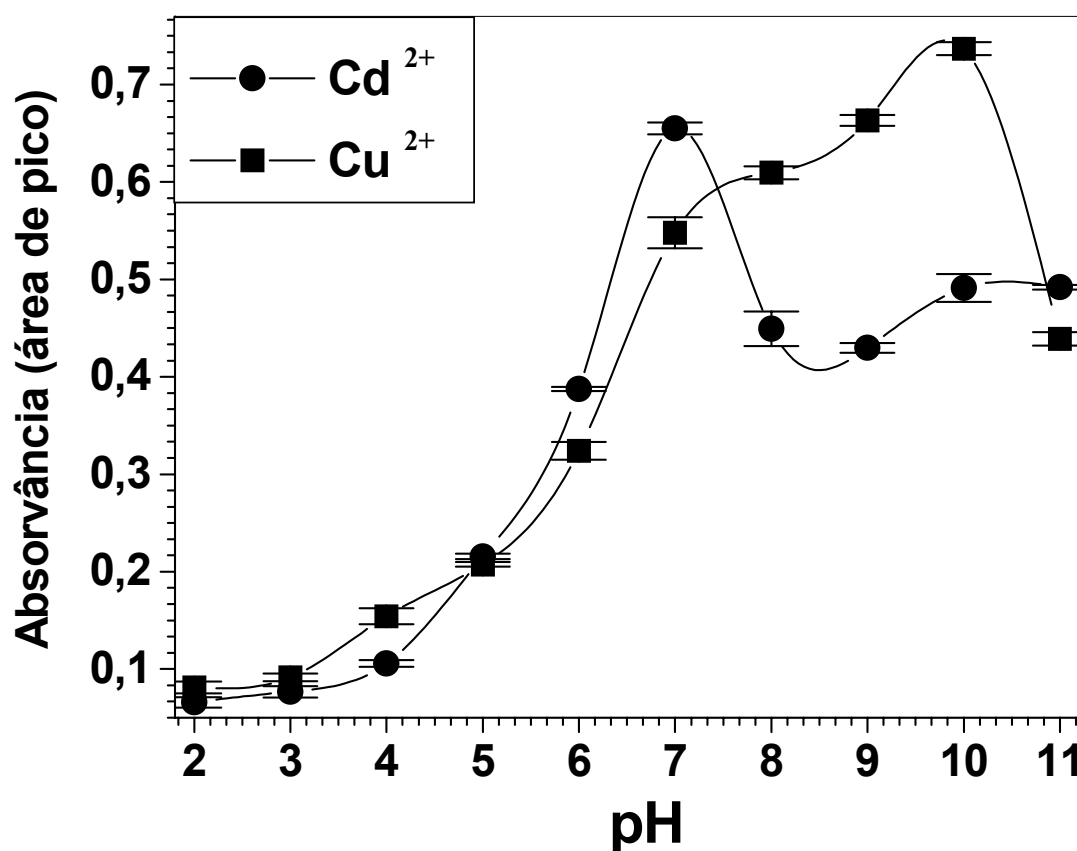


Figura 31. Efeito do potencial hidrogeniônico na pré-concentração de Cu^{2+} e Cd^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: conc. das amostras Cu^{2+} e Cd^{2+} $50 \mu\text{g L}^{-1}$; massa da resina quelante 80 mg; concentração do eluente Cu^{2+} $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e Cd^{2+} $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ para Cu^{2+} e Cd^{2+} .

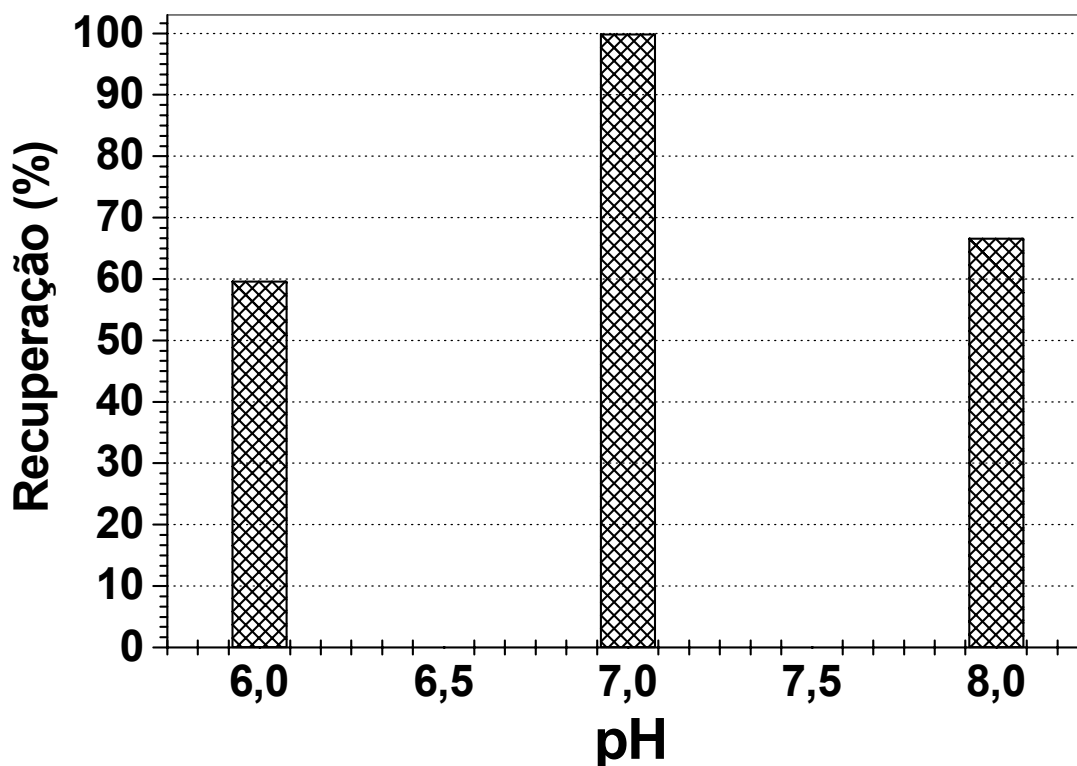


Figura 32. Variação dos potenciais hidrogeniônicos na pré-concentração de Cd^{2+} considerando pH 7,0 o potencial máximo de retenção no sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração das amostras Cd^{2+} $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$; massa da resina quelante 80 mg; conc. do eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$.

As propriedades cinéticas em fluxo das resinas quelantes, são produzidas pelas propriedades hidrofílicas e/ou macroporosas e a eficiência de complexação da resina quelante. A quitosana não possui macroporos e nem uma área superficial relativa grande, no entanto apresenta uma alta hidrofiliabilidade com grau de intumescimento elevado.

O efeito na vazão de pré-concentração dos analitos foi estudado na faixa de 2,2 mL min⁻¹ a 8,4 mL min⁻¹; o íon Cu²⁺ apresentou uma diminuição linear em relação à vazão de pré-concentração. O íon Cd²⁺ apresentou valores constantes nos sinais transientes (Fig. 33), acima de 7,0 mL min⁻¹ houve uma diminuição nos valores de recuperação, provavelmente devido a uma menor interação do íon metálico com os sítios quelantes relacionado à cinética de complexação do íon Cd²⁺ com vazão de pré-concentração.

A descomplexação dos íons metálicos podem ser promovidas pela protonação dos sítios ácidos de quelação, seguido da remoção do íon para a solução. O eluente (HNO₃) forneceu uma melhor recuperação entre 0,5 mol L⁻¹ a 2,0 mol L⁻¹ para Cu²⁺ e 0,1 mol L⁻¹ a 1,0 mol L⁻¹ para Cd²⁺. O íon Cd²⁺ apresentou um comportamento diferente em relação ao íon Cu²⁺. Concentrações de ácido nítrico acima de 1,0 mol L⁻¹ causaram uma diminuição significativa na recuperação de Cd²⁺ (Fig. 34). Os íons de metais de transição possuem comportamentos aquo-ácidos, para estas espécies o modelo de ligação covalente indica que os íons metálicos repelem mais fortemente o próton que está saindo.

A solvatação por parte do íon Cd²⁺ frente ao grau de descomplexação fez diminuir significativamente a recuperação em concentrações de ácido

nítrico acima de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Comportamento semelhante foi observado nos estudos de descomplexação com a variação da concentração de ácido nítrico na resina quelante impregnada com o agente quelante sulfoxina. A concentração otimizada para Cu^{2+} e Cd^{2+} foi $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com valores de coeficientes de variação menores ou iguais a 0,6 %. Visando regenerar a mini-coluna era percolada a solução de ácido nítrico por 45 s após as etapas de eluição e pré-concentração.

A vazão durante o estágio de eluição foi mantida em $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ para ambos os analitos, para efeito de comparação no cálculo do fator de enriquecimento (Fig. 35). Vazões baixas de eluição, causaram alargamento no pico do sinal transiente, devido ao gradiente de íons de metais que se formam ao longo do percurso da coluna ao detector do FAAS.

A avaliação de vazões de eluição está limitada a taxa de aspiração do aparelho FAAS, portanto vazões baixas (2 mL min^{-1}) facilitam a remoção dos íons metálicos da resina quelante, mas comprometem a leitura dos sinais transiente no sistema em fluxo em relação à taxa de aspiração do aparelho.

A mini-coluna contendo a resina quelante manteve a eficiência durante todas as etapas de pré-concentração, sem alterar a estabilidade química em todos os estágios de pré-concentração e eluição.

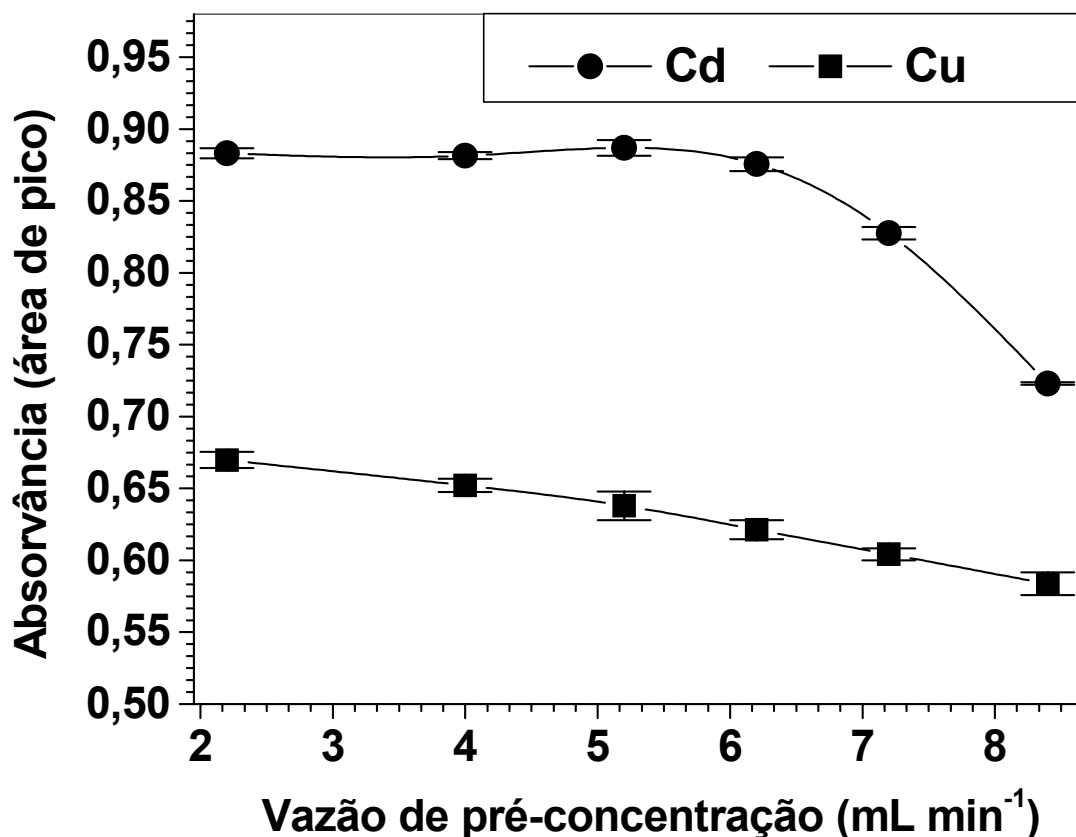


Figura 33. Efeito na vazão de pré-concentração dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Potencial hidrogeniônico Cu^{2+} pH 10,0 e Cu^{2+} pH 7,0; massa da resina quelante 80 mg, concentração das amostras Cu^{2+} e Cd^{2+} $50,0 \mu\text{gL}^{-1}$; conc. do eluente Cu^{2+} $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e Cd^{2+} $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $5,0 \text{ mL min}^{-1}$.

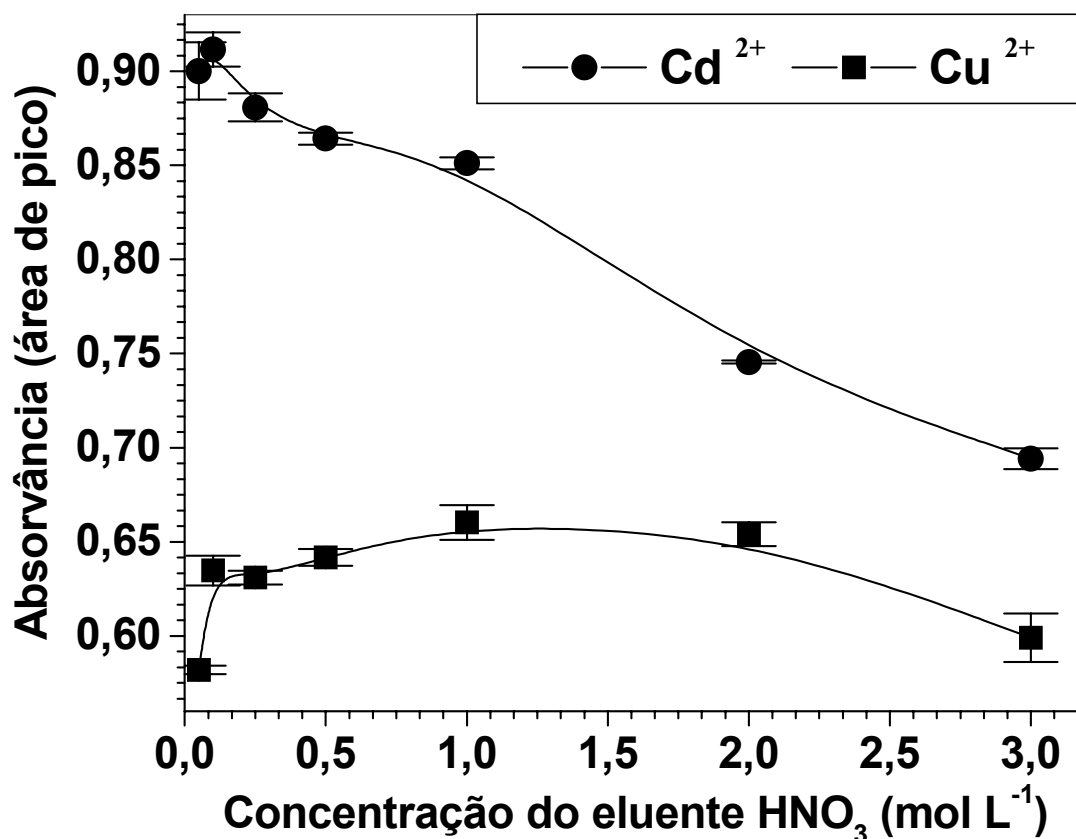


Figura 34. Efeito na concentração do eluente (HNO_3) na pré-concentração dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Potencial hidrogeniônico Cu^{2+} 10,0 e Cd^{2+} 7,0; massa da resina quelante 80 mg; concentração das amostras Cu^{2+} e Cd^{2+} $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$; taxa de aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$.

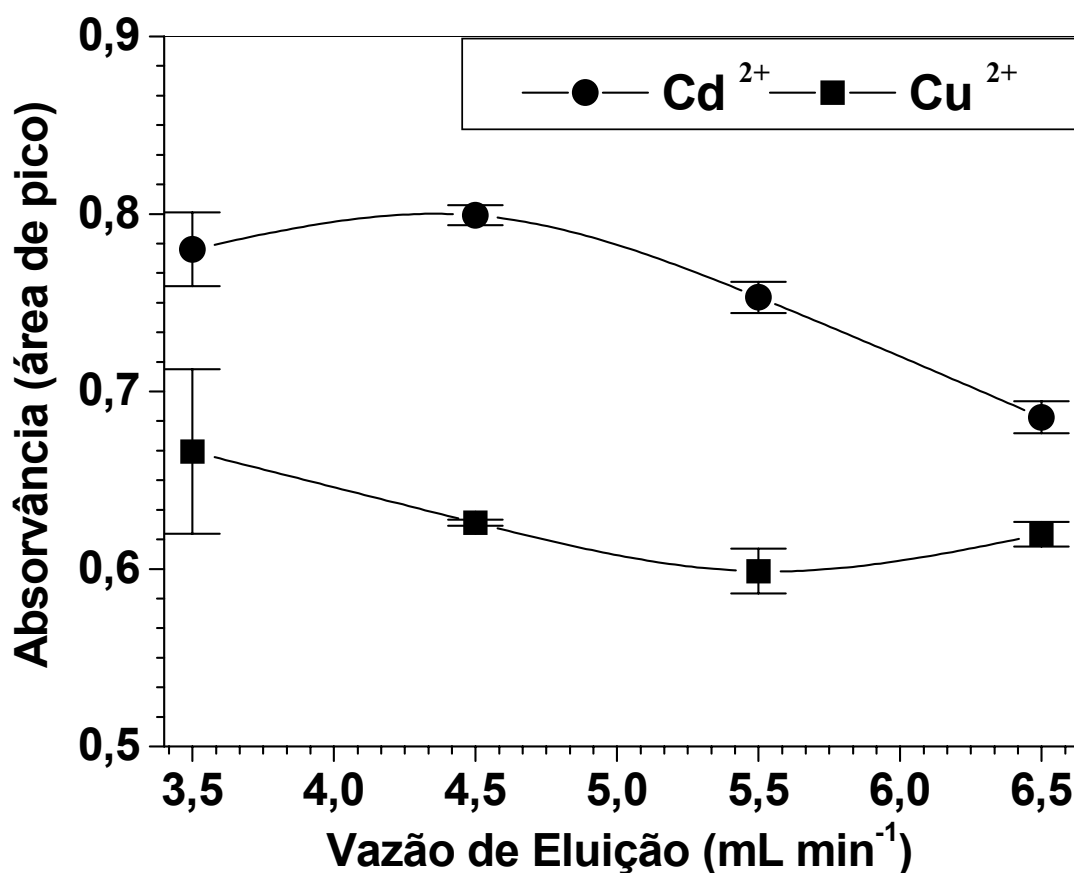


Figura 35. Efeito na vazão de eluição para a pré-concentração dos íons Cu²⁺ e Cd²⁺ no sistema de pré-concentração em linha controlado por válvulas solenóides utilizando a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais: Potencial hidrogeniônico Cu²⁺ 9,0 e Cd²⁺ 7,0; concentração das amostras Cu²⁺ 50,0 µg L⁻¹ e Cd²⁺ 30,0 µg L⁻¹; concentração do eluente 2,0 mol L⁻¹ Cu²⁺ e 0,5 mol L⁻¹ Cd²⁺; taxa de aspiração do FAAS 5,0 mL min⁻¹; tempo de leitura 20 s; vazão de pré-concentração 7,0 mL min⁻¹.

A influência da concentração de cloreto de sódio (NaCl) na pré-concentração de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para os íons Cu^{2+} e Cd^{2+} foi investigado (Fig. 36).

Os parâmetros otimizados anteriormente foram utilizados na análise com um tempo de 90,0 s de pré-concentração, com uma faixa de concentração (adição) de NaCl em solução de 0 % a 5,0 % (m/v).

Os íons Cu^{2+} e Cd^{2+} apresentaram comportamentos distintos em relação à variação de concentração de NaCl. O íon Cd^{2+} apresentou uma diminuição na recuperação em função do aumento da concentração de cloreto de sódio, acima de 0,05 % m/v houve uma diminuição. O íon Cu^{2+} apresentou um pequeno aumento na recuperação em função da concentração de NaCl (0,5 % m/v), e com certa flutuação em relação ao coeficiente de variação.

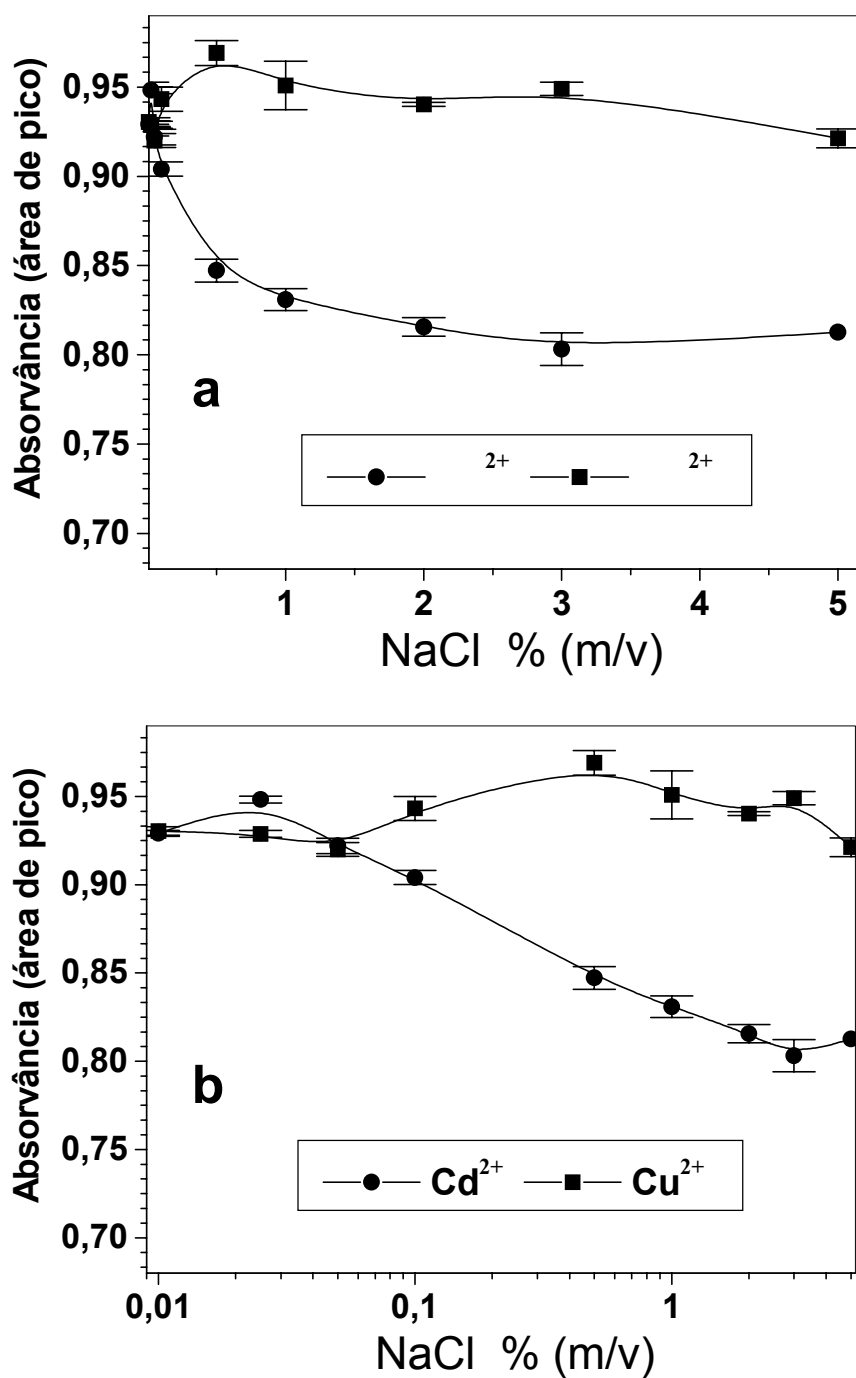


Figura 36. Estudo da interferência de NaCl na recuperação de Cu²⁺ e Cd²⁺ na resina quelante obtida pela diazotização da quitosana, escala linear (a) e logarithmica (b).

4.5.2.2. Propriedades analíticas de mérito dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} na resina quelante obtida pela síntese via diazotização da quitosana com o acoplamento do ligante oxina.

Uma representação das principais propriedades envolvendo a faixa de linear de trabalho, precisão, sensibilidade, limite de detecção, fatores de enriquecimento e fatores de recuperação dos sistemas analíticos, pode ser usada para avaliar a potencialidade do método desenvolvido e, normalizar diferentes sistemas para efeito de comparação.

As curvas de calibração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} no sistema de pré-concentração foram estudadas entre as concentrações de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ e apresentaram diferenças em relação aos coeficientes de correlação e sensibilidades analíticas.

As curvas de calibração foram avaliadas segundo a faixa linear do íon Cd^{2+} e Cu^{2+} considerando os coeficientes de correlação linear e a sensibilidade analítica (Fig. 37 e Tabela 05).

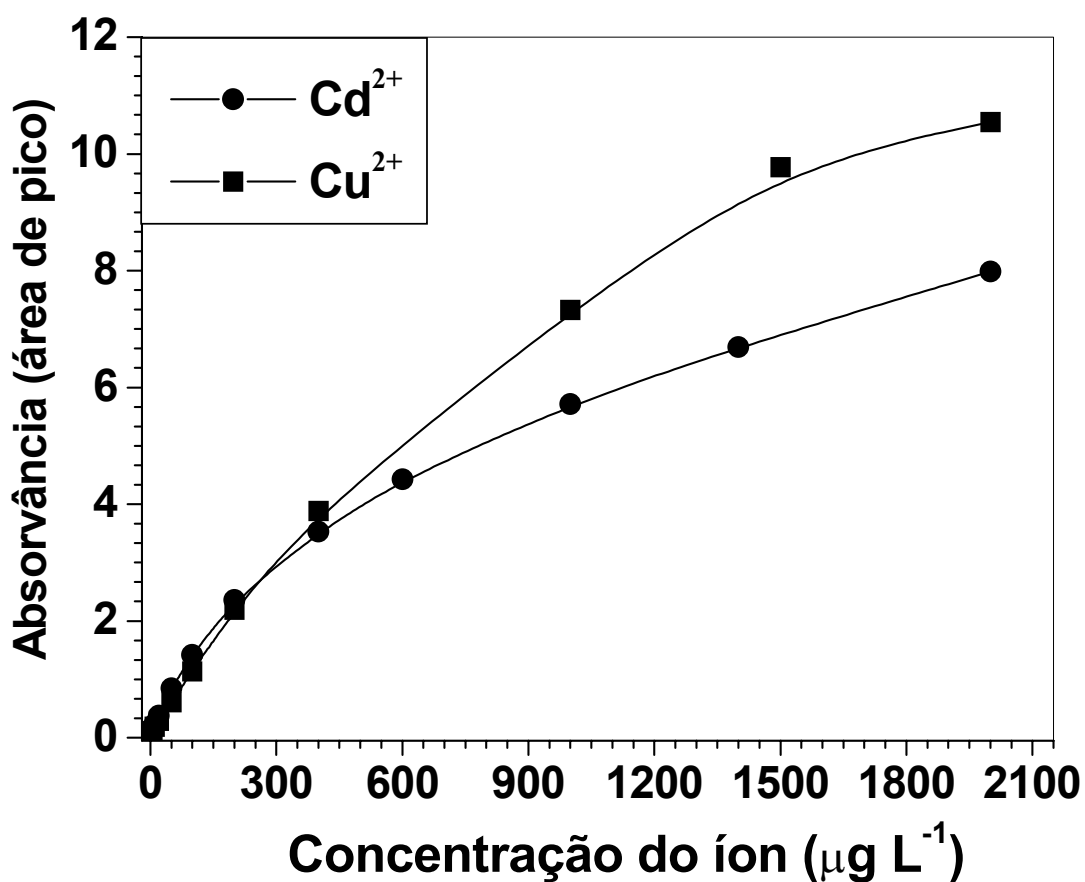


Figura 37. Curvas de calibração dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} do sistema de pré-concentração em linha utilizando válvulas solenóides e a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Potencial hidrogeniônico Cu^{2+} 9,0 e Cd^{2+} 7,0; concentração do eluente $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$; taxa de aspiração do FAAS $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Tabela 05. Faixas lineares de trabalho dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} no sistema de pré-concentração em linha utilizando válvulas solenóides e a resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina

Metal	Faixa de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Coefficiente de correlação linear (r)	Sensibilidade analítica (b) $y = a + b.x$
Cd^{2+}	5,0 – 50,0	0,9999	0,01553
	5,0 – 100,0	0,9970	0,01341
	5,0 – 200,0	0,9946	0,01135
	5,0 – 400,0	0,9837	0,00864
Cu^{2+}	5,0 – 50,0	0,9994	0,01074
	5,0 – 100,0	0,9994	0,01064
	5,0 – 200,0	0,9994	0,01061
	5,0 – 400,0	0,9984	0,00961
	5,0 – 1000	0,9908	0,00732
	5,0 – 1500	0,9920	0,00655
	5,0 – 2000	0,9818	0,00560

Os fatores de enriquecimento, que identificam o sistema de pré-concentração e a resina quelante, foram calculados segundo a razão das inclinações nas curvas de calibração (Fig. 38) obtidas sem e com pré-concentração.

As curvas com pré-concentração resultaram nas seguintes equações:

$$(\text{Cu}^{2+}) Y = 0,00731 + 0,0124.X \quad (r = 0,99995) \quad 10,0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ a } 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$$

$$(\text{Cd}^{2+}) Y = 0,0412 + 0,01575.X \quad (r = 0,99992) \quad 10,0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ a } 40,0 \mu\text{g L}^{-1}$$

As curvas sem pré-concentração resultaram nas seguintes equações:

$$(\text{Cu}^{2+}) Y = -0,02042 + 0,0005017.X \quad (r = 0,99981) \quad 250,0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ a } 1250,0 \mu\text{g L}^{-1}$$

$$(\text{Cd}^{2+}) Y = 0,0771 + 0,0012.X \quad (r = 0,9999) \quad 250,0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ a } 1000,0 \mu\text{g L}^{-1}$$

Os gráficos sem pré-concentração foram feitos com aspiração direta de 415 μL da solução analítica concentrada, contida em um pequeno frasco de vidro e aspirado pelo sistema FAAS. O volume de 415 μL foi calculado considerando-se a vazão de eluição de 5,0 mL min^{-1} em um intervalo de 5,0 s relativos ao sinal transiente, medidos como área de pico no sistema de pré-concentração em linha.

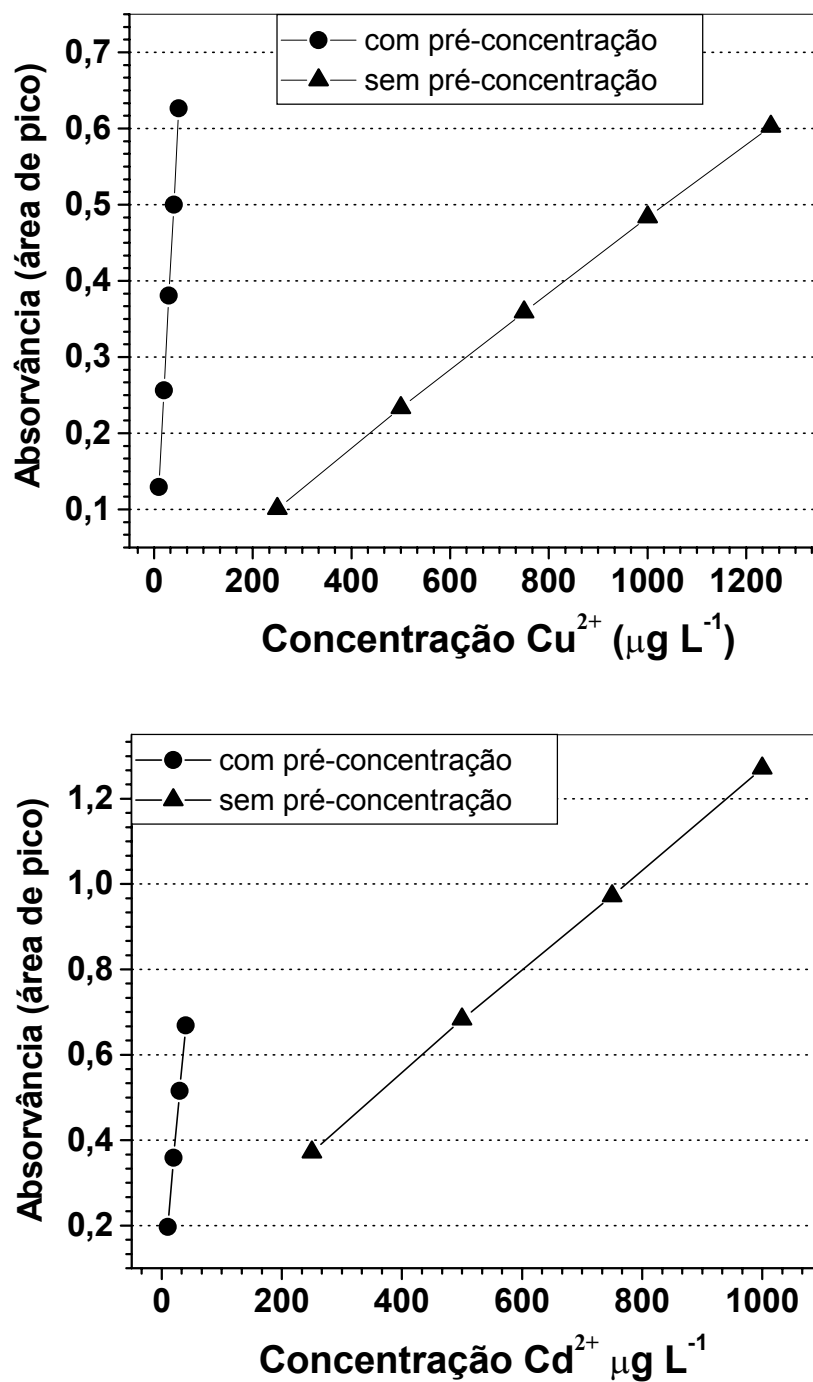


Figura 38. Curvas de calibração dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} no sistema com pré-concentração e sem pré-concentração com a resina quelante obtida pela diazotização do biopolímero quitosana.

A Tabela 06 apresenta as propriedades analíticas de mérito do sistema de pré-concentração FIA-FAAS utilizando a resina quelante obtida pela imobilização do ligante oxina no biopolímero quitosana para a determinação dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+}

Tabela 06. Propriedades analíticas de mérito do sistema de pré-concentração FIA-FAAS utilizando a resina quelante obtida pela imobilização do ligante oxina no biopolímero quitosana para a determinação dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} .

Propriedades Analíticas de Mérito	Cu^{2+}	Cd^{2+}
Faixa de Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10,0 – 50,0	10,0 – 40,0
Coeficiente correlação	0,9999	0,9999
Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,4	0,3
Coeficiente variação (%)	1,5	0,7
FE	24,7	13,1
FR (%)	97,7	52,5

4.5.2.3. Estudos de eficiência da resina obtida pela imobilização

A resina quelante foi aplicada na determinação dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em amostras de água potável, amostra de água da Lagoa do Peri que é ponto de suprimento de água potável para o sul da Ilha de Santa Catarina e água da Lagoa da Conceição com salinidade total de 1,68 % (m/v) (Campos 2001).

A eficiência da resina quelante com relação às recuperações das concentrações adicionadas em todas as amostras aquosas foi próximo a 100% (Tabelas 07 e 08).

A avaliação da precisão do sistema FIA-FAAS com a resina quelante obtida pela imobilização, foi analisada com amostra de tecido de ostra. A determinação do material certificado foi feita utilizando os parâmetros operacionais otimizados com um tempo de pré-concentração de 90,0 s. O método apresentou precisão, obtendo recuperações de 94,9 % e 100,6 % para Cd^{2+} e Cu^{2+} respectivamente (Tabela 09).

Tabela 07. Recuperações de Cu^{2+} em amostras de água potável, água da Lagoa do Peri e água da Lagoa da Conceição.

Amostra de água	Cu^{2+} adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu^{2+} encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu^{2+} * Recuperação (%)
Água Potável	20,0	$21,66 \pm 0,08$	108,3
	40,0	$40,94 \pm 0,29$	102,3
Lagoa do Peri	20,0	$21,32 \pm 0,30$	106,6
	40,0	$40,29 \pm 0,16$	100,7
Lagoa da Conceição	20,0	$21,39 \pm 0,14$	106,9
	40,0	$39,68 \pm 0,43$	99,2

* Adição de 100,0 μL de NaCl (10 % m/v)

Tabela 08. Recuperações de Cd^{2+} em amostras de água potável, água da Lagoa do Peri e água da Lagoa da Conceição.

Amostra de água	Cd^{2+} adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd^{2+} encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd^{2+*} Recuperação (%)
Água Potável	20,0	$19,41 \pm 0,11$	97,1
	40,0	$40,20 \pm 0,21$	100,5
Lagoa do Peri	20,0	$18,71 \pm 0,15$	93,6
	40,0	$38,95 \pm 0,18$	97,4
Lagoa do Conceição	20,0	$20,18 \pm 0,16$	100,9
	40,0	$36,67 \pm 0,10$	91,7

* Adição de 100 μL de NaCl (10 % m/v)

Tabela 09. Análise do Material de Referência Certificado de tecido de ostra

Íon metálico avaliado	Valor Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor determinado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação (%)
Cu^{2+}	$66,3 \pm 4,3$	$66,7 \pm 0,2$	100,6
Cd^{2+}	$4,15 \pm 0,38$	$3,94 \pm 0,16$	94,9

4.5.3. Estudos de Pré-concentração do íon Pb^{2+} por FIA-FAAS Utilizando a Resina Quelante Obtida pela Imobilização da Oxina

A eficiência da resina quelante formada a partir da diazotização da quitosana com o acoplamento do ligante oxina, foi avaliada na pré-concentração do íon Pb^{2+} . Os parâmetros de pré-concentração do íon Pb^{2+} foram otimizados por um sistema de comutação em fluxo utilizando um injetor comutador. Soluções contendo volumes de 9,8 mL para os estudos de pré-concentração dos íons Pb^{2+} foram controladas por uma bomba de seringa. Os íons Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} e Ag^{+} foram testados como potenciais interferentes na recuperação de $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Pb^{2+}).

A força iônica exerceu um efeito sinérgico na retenção do íon Pb^{2+} durante a pré-concentração, avaliada sob quantidades de tampões fosfato e com a presença de cloreto de sódio.

A eficiência da resina quelante e a acuracidade do sistema de pré-concentração foram avaliadas pela técnica de recuperação de íons de metais em amostras de água mineral, água potável e água de um lago. As recuperações foram menores que 70 % devido ao efeito de matriz em águas naturais e água potável, o uso de cátions com capacidade para reagir com espécies interferentes determinaram recuperações de aproximadamente 100 % para o íon Pb^{2+} nas amostras de água mineral, água de um lago e água potável.

O sistema apresentou uma alta repetitividade com coeficiente de variação de 1,1 % ($n=7$) contendo $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ do analito e um limite de detecção de $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n=11$).

4.5.3.1. Avaliação dos Parâmetros operacionais na Pré-concentração do Íon Pb^{2+} na Resina Quelante Obtida pela Imobilização da Oxina

As condições otimizadas para a pré-concentração do íon Pb^{2+} pelo sistema de comutação em fluxo com injetor proporcional acoplado ao espectrômetro de absorção atômica com chama, foram estabelecidas com soluções contendo $200,0 \mu g L^{-1}$ do analito Pb^{2+} controladas por uma bomba contendo uma seringa utilizando volumes de 9,8 mL; uma vez que valores elevados nos fatores de enriquecimento não estão necessariamente associados, podem ser encontrados com longos períodos de pré-concentração consumindo volumes extensos de amostras.

Os sinais analíticos transientes de eluição durante os estudos de pré-concentração do íon Pb^{2+} , foram constantemente monitorados (Fig. 39) e demonstraram repetitividade nos valores de absorvância.

A primeira variável avaliada foi à variação do potencial hidrogeniônico. A máxima retenção do íon Pb^{2+} ocorreu a pH 7,0 com coeficiente de variação de 1,3 % (Fig. 40). Um estudo comparativo da variação do potencial hidrogeniônico (Fig. 41) em relação aos sinais transientes, confirma uma diminuição de 32 % em pH 6,0 e 53,58 % em pH 8,5 em relação à retenção máxima a pH 7,0. A obtenção de uma faixa de retenção máxima considerando uma unidade de potencial hidrogeniônico, com ajustes exatos nos valores de potenciais hidrogeniônicos antes da pré-concentração para a retenção máxima do íon Pb^{2+} na resina quelante.

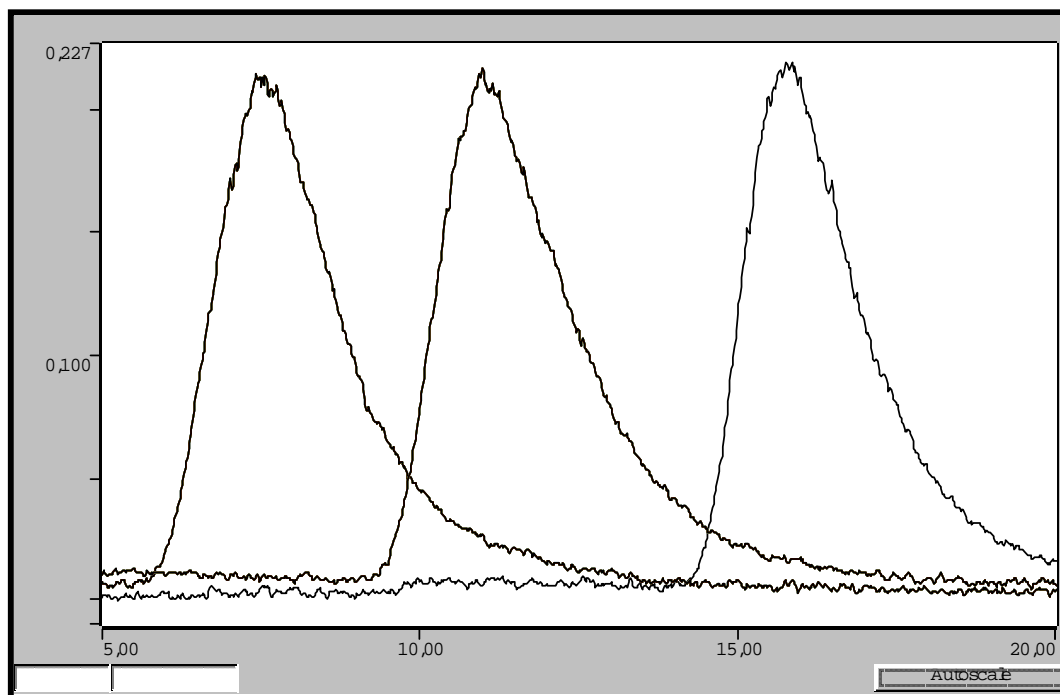


Figura 39. Sinais analíticos transientes de recuperação do íon Pb^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: concentração da amostra $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$; concentração do eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL.

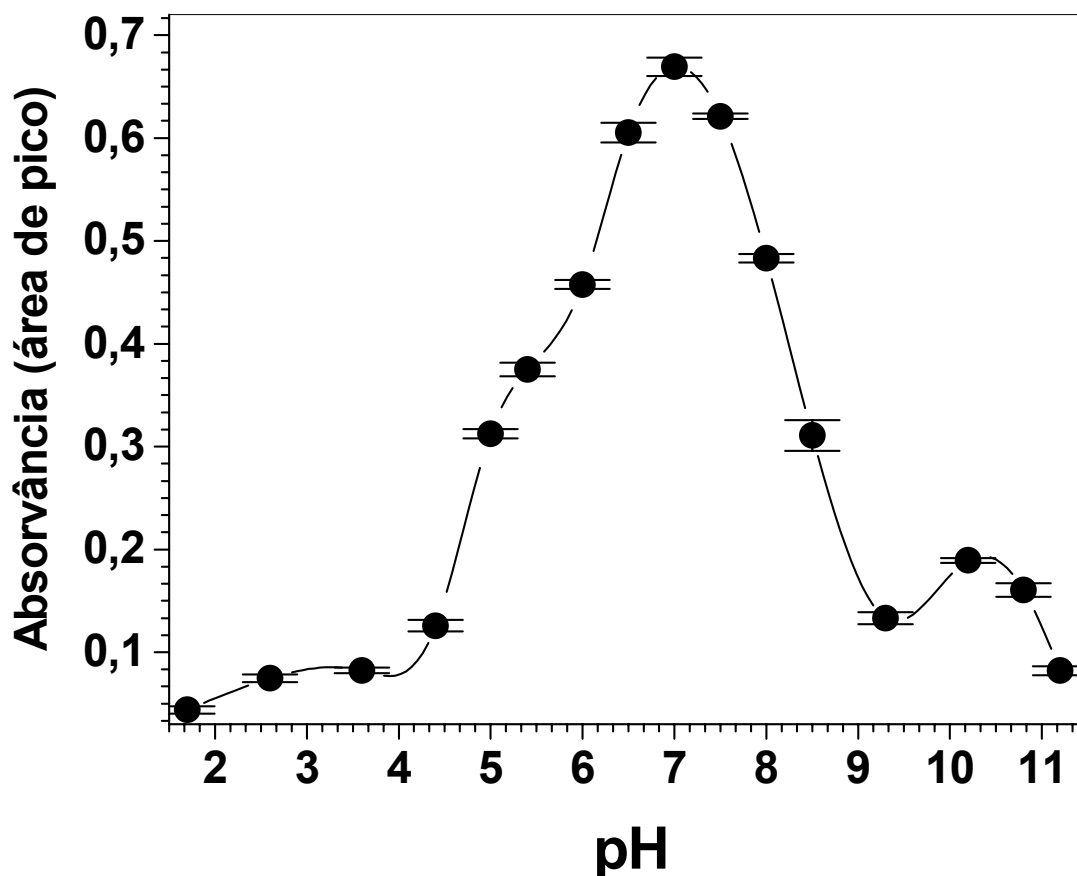


Figura 40. Efeito do potencial hidrogeniônico na pré-concentração de Pb^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$; concentração do eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 15 s.; vazão do eluente $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL.

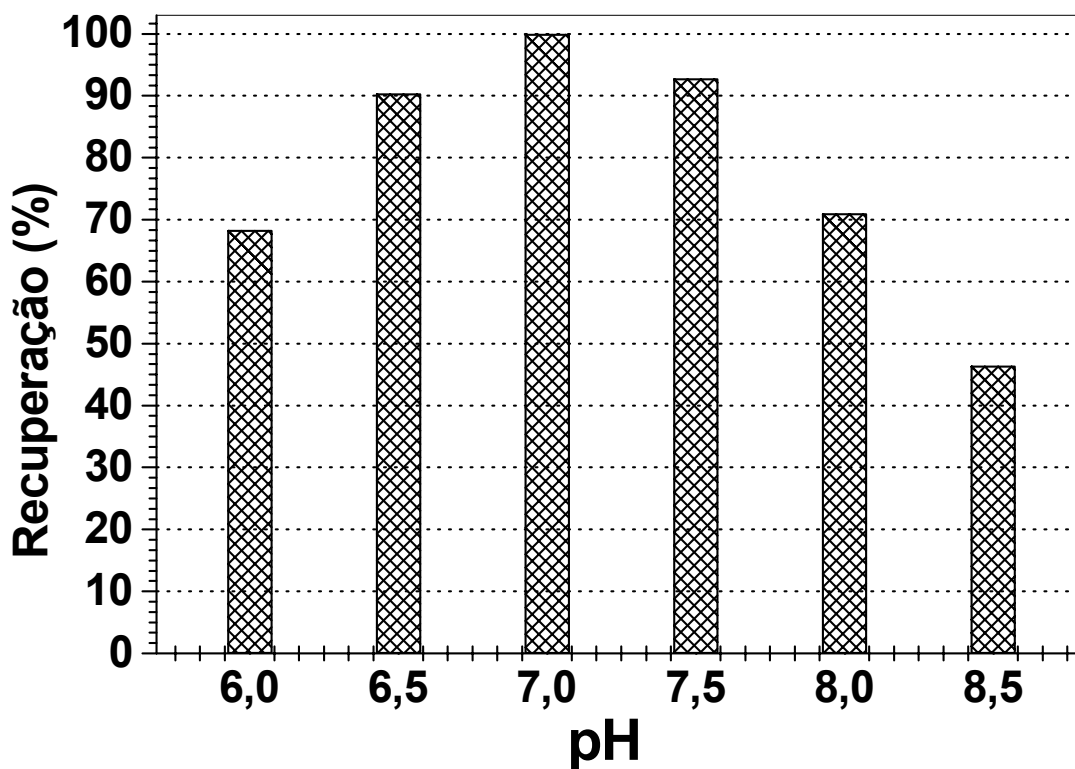


Figura 41. Análise dos potenciais hidrogeniônicos considerando a máxima recuperação na pré-concentração de Pb^{2+} em pH 7. Sistema controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$; concentração do eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 15 s; vazão do eluente $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL.

O efeito da recuperação do analito Pb^{2+} com relação à variação na vazão de pré-concentração foi avaliada entre de $2,4 \text{ mL min}^{-1}$ a $10,0 \text{ mL min}^{-1}$. Vazões inferiores a $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ possibilitam uma interação mais eficiente do analito com a resina quelante (Fig. 42), porém uma diminuição na frequência analítica, relacionado ao número de análises em um determinado tempo.

Uma das principais causas da implementação do sistema de pré-concentração em linha é a alta eficiência, ao ser comparada com sistemas em batelada.

Os sinais analíticos transientes não variaram significativamente entre as vazões de pré-concentração de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ a $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ indicando cinéticas rápidas de sorção do íon Pb^{2+} . Para a obtenção de uma maior frequência analítica a vazão selecionada para a pré-concentração foi de $7,0 \text{ mL min}^{-1}$.

As condições de dessorção são métodos indiretos de avaliar a estabilidade relativa dos complexos formados durante a pré-concentração. A avaliação na dessorção do íon chumbo utilizando a água destilada como eluente a pH 6 proporcionou uma baixa recuperação, indicando que o efeito quelato é fator predominante na retenção do analito durante a pré-concentração.

Com o objetivo de promover uma melhor eficiência na descomplexação dos íons em função da propriedade ácida e base da oxina, foi utilizada uma solução de ácido nítrico. A concentração do eluente foi testada pelo uso do HNO_3 entre as concentrações de $0,1$ a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados obtidos com a variação da concentração de ácido nítrico são apresentados na Fig. 43, onde o analito foi dessorvido com soluções de

ácido nítrico nas concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com coeficientes de variação próximos a 2,3 %, no entanto um alargamento e deformação nos picos do sinais transientes foi observado. Concentrações de ácido nítrico de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ possibilitaram uma maior precisão com coeficientes de variação próximos a 1,0 %, e foram utilizadas nos estudos posteriores.

A eficiência na dessorção com relação à recuperação do íon chumbo diminui com o aumento da concentração de ácido nítrico, provavelmente devido à diminuição do grau de solvatação do íon chumbo, frente à quantidade de íons H^+ em soluções extremamente ácidas.

O grau de interação da resina quelante e o íon metálico foram acompanhados pela velocidade de dessorção do íon metálico (Fig. 44). A variação na vazão de eluição foi avaliada, observando a forma dos sinais transientes e tempo de leitura. Vazões de eluição abaixo de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ apresentavam deformações no sinal transiente. A velocidade de fluxo selecionado com soluções de ácido nítrico foi de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$, com coeficiente de variação de 0,5 % e, foi usado nos estudos subsequentes para os experimentos de pré-concentração.

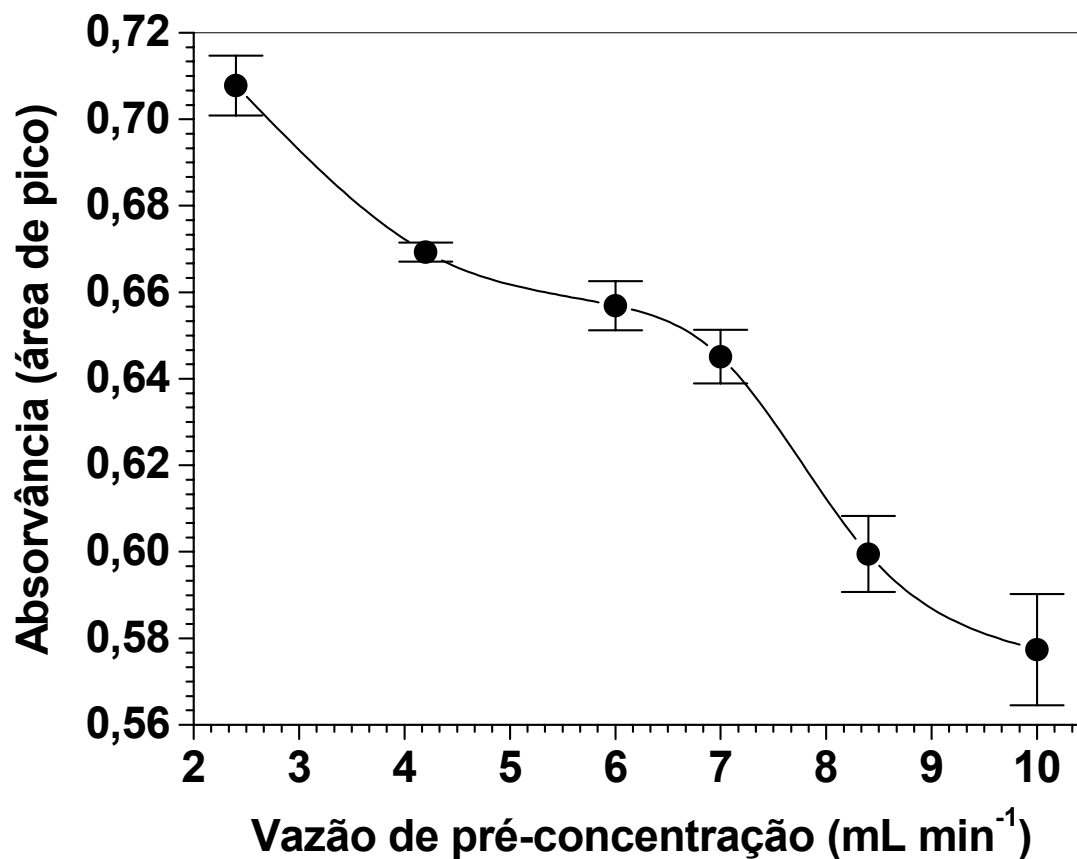


Figura 42. Efeito na vazão de pré-concentração do íon Pb^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$; pH 7; concentração do eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL.

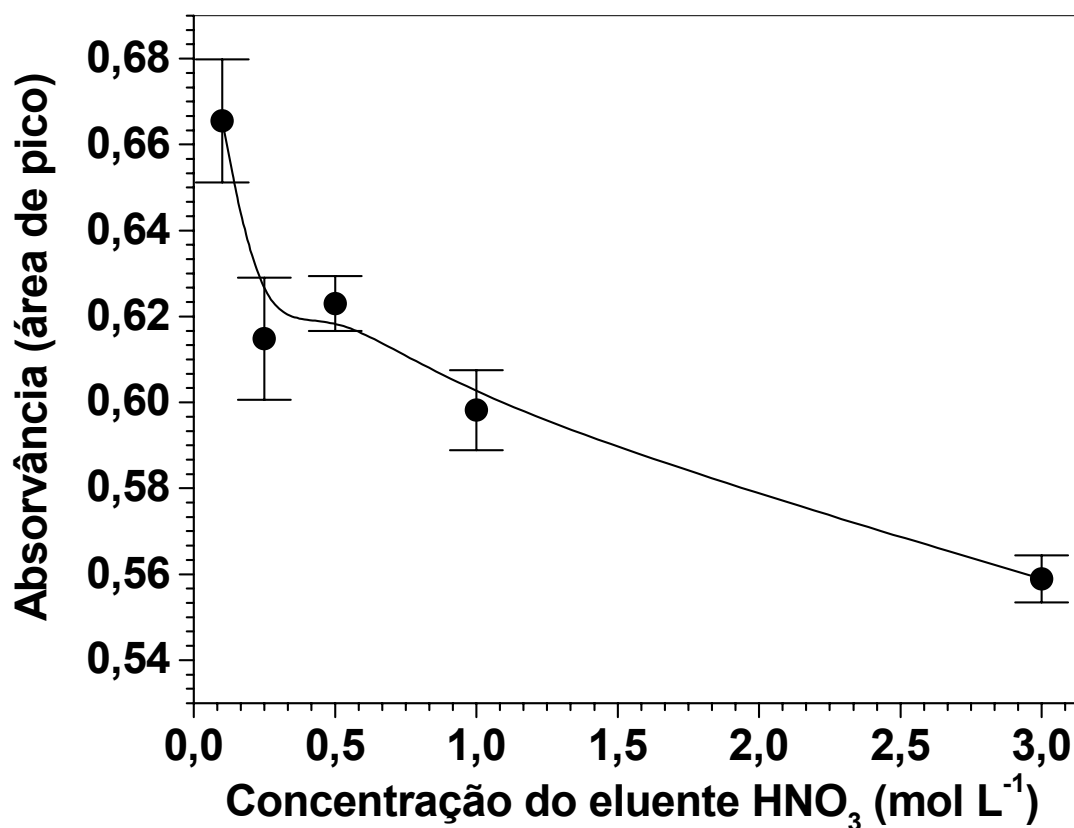


Figura 43. Efeito na concentração do eluente (HNO_3) na pré-concentração do íon Pb^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Potencial hidrogeniônico 7,0; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL

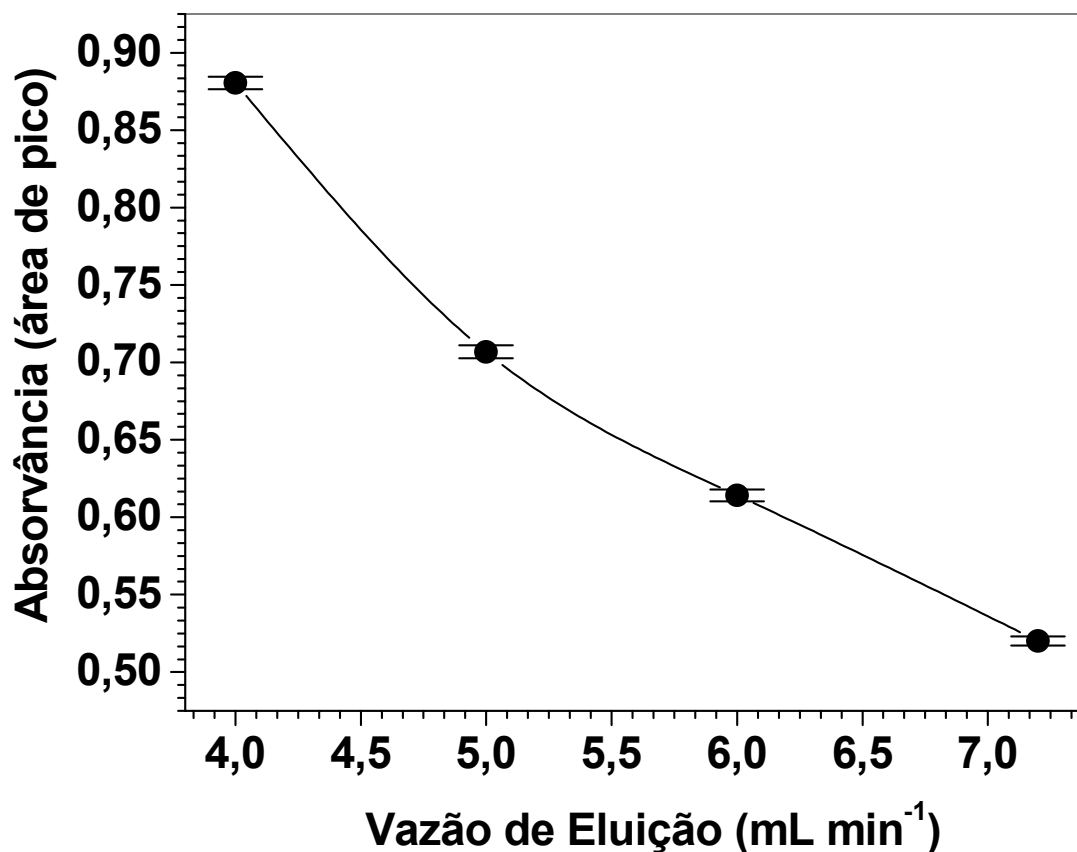


Figura 44. Efeito na vazão de eluição do íon Pb^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: concentração da amostra $200,0\ \mu g\ L^{-1}$; potencial hidrogeniônico 7,0; concentração do eluente $0,5\ mol\ L^{-1}$; taxa de aspiração $5,0\ mL\ min^{-1}$; tempo de leitura de 20 s; vazão de pré-concentração $7,0\ mL\ min^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL.

Foram feitos estudos avaliando o efeito na pré-concentração do íon Pb^{2+} com o aumento da concentração de sais nas soluções, considerando a força iônica e as implicações no processo de complexação das resinas quelantes devido a influência no estado dos íons de metais e dos grupos funcionais responsáveis pela quelação na cadeia polimérica.

O efeito do cloreto de sódio na pré-concentração do íon Pb^{2+} ($200,0 \mu\text{g L}^{-1}$) foi investigada com os parâmetros previamente maximizados, usando duas soluções com quantidades diferentes de tampões fosfato com volumes de 2,0 mL e 10,0 mL, considerando o aumento da força iônica nas soluções e a variação da quantidade de tampão fosfato na solução.

As análises foram feitas em triplicata e a faixa de concentração de NaCl estudada foi de 0,01 % a 2,00 % (m/v). Os resultados apresentados na Fig. 45, representam a recuperação de Pb^{2+} com a adição de NaCl em presença de 2,0 mL e 10,0 mL de tampão fosfato. Os sinais transientes não tiveram uma diferença significativa em relação à variação de NaCl em soluções contendo 10,0 mL de tampão contudo, um aumento nos sinais analíticos para 2,0 mL de tampão fosfato foi observado em relação à adição de NaCl.

Um estudo avaliando a variação no volume de tampão fosfato nas soluções de pré-concentração (Fig. 46), possibilitou verificar que a recuperação do íon Pb^{2+} foi mais eficiente com 10,0 mL de tampão fosfato e, foi utilizado em estudos subseqüentes.

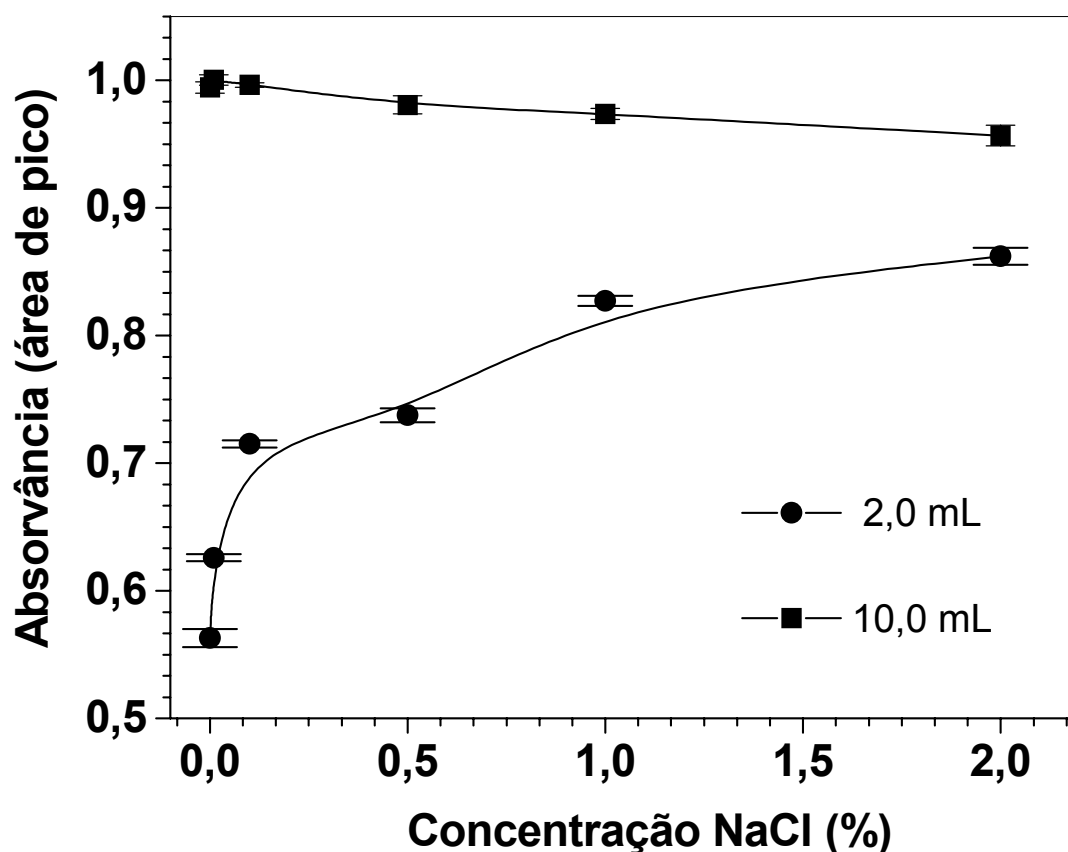


Figura 45. Efeito da presença do NaCl na pré-concentração do íon Pb^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $200,0 \mu g L^{-1}$; potencial hidrogeniônico 7,0; concentração do eluente $0,5 mol L^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 mL min^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $4,0 mL min^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 mL min^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL.

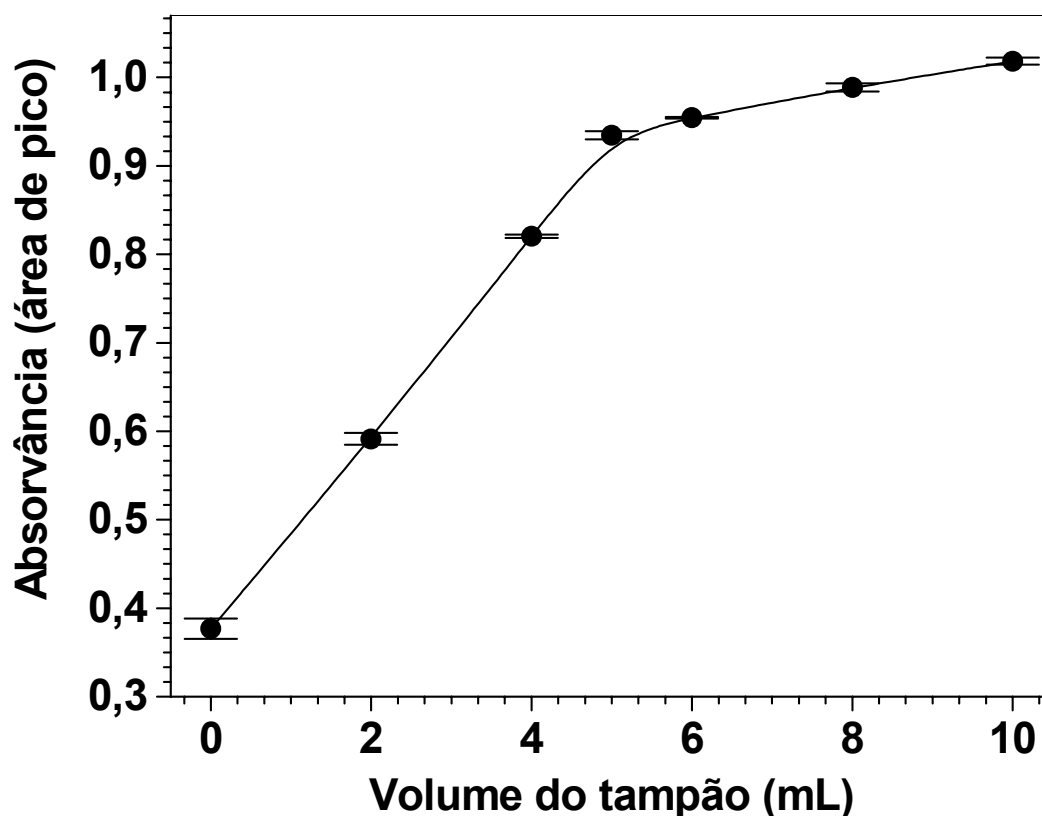


Figura 46. Efeito do volume do tampão na pré-concentração do íon Pb^{2+} para o sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$; potencial hidrogeniônico 7,0; concentração do eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $4,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL.

A eficiência da resina quelante foi avaliada em amostras aquosas reais de água potável, água mineral, água de um lago. A composição química da água mineral foi fornecida pela empresa distribuidora de água mineral com concentrações em $mg\ L^{-1}$ para as espécies: CO_3^{2-} 43,56, SO_4^{2-} 1,03, Na^+ 8,62, K^+ 3,85, Mg^{2+} 1,02 e Cl^- 2,40. A água potável fornecida pela empresa distribuidora em Santa Catarina possui basicamente o tratamento com a adição de coagulantes do tipo $Al_2(SO_4)_3$ acompanhada do ajuste no potencial hidrogeniônico (CO_3^{2-}). A água da Lagoa do Peri possui afluentes de diferentes procedências, encontra-se na região sul da Ilha de Santa Catarina e é utilizada como fonte de abastecimento de água potável para a região.

Águas naturais constituem soluções complexas de sais, com a presença de componentes minerais, compostos orgânicos e microelementos que podem ocorrer em várias formas e concentrações. As amostras foram filtradas e estocadas em frascos de polietileno em ambiente isento de luz.

O analito Pb^{2+} foi adicionado ($90,0\ \mu g\ L^{-1}$) nas amostras de água potável, água mineral e água de um lago e o potencial hidrogeniônico foi ajustado, em seguida as soluções com as amostras foram pré-concentradas utilizando o sistema em linha com injetor comutador. As soluções resultantes foram submetidas ao procedimento otimizado ($9,8\ mL$).

Inicialmente as recuperações do íon Pb^{2+} foram menores que 70 %, devido ao efeito de matriz nas águas naturais e água potável. A presença de interferentes nas matrizes provocou diminuições nas recuperações do íon Pb^{2+} .

A utilização de agentes mascarantes foi avaliada para diminuir os possíveis interferentes de matriz, que podem reagir com o íon Pb^{2+} através de

espécies aniônicas presentes nas amostras de água potável e, sítios complexantes como as substâncias húmicas que possuem grupos fenólicos, ácidos e hidroquinonas com a diminuição do grau de recuperação do analito.

A eliminação do efeito de matriz, com o deslocamento no equilíbrio das reações interferentes para uma maior recuperação do íon Pb^{2+} , foi feita com a presença de um excesso de bário.

O uso de cátions para eliminar o efeito de matriz determinou recuperações de aproximadamente 100 % para o íon Pb^{2+} nas amostras de água potável, água mineral e água de um lago.

O cátion Ba^{2+} proporcionou uma maior recuperação quantitativa do íon Pb^{2+} . A concentração de 100 mg L^{-1} de Ba^{2+} eliminou o efeito de matriz nas amostras de água potável, água mineral e água da Lagoa do Peri com recuperações próximas a 100% (Fig. 47 e Tabela 10).

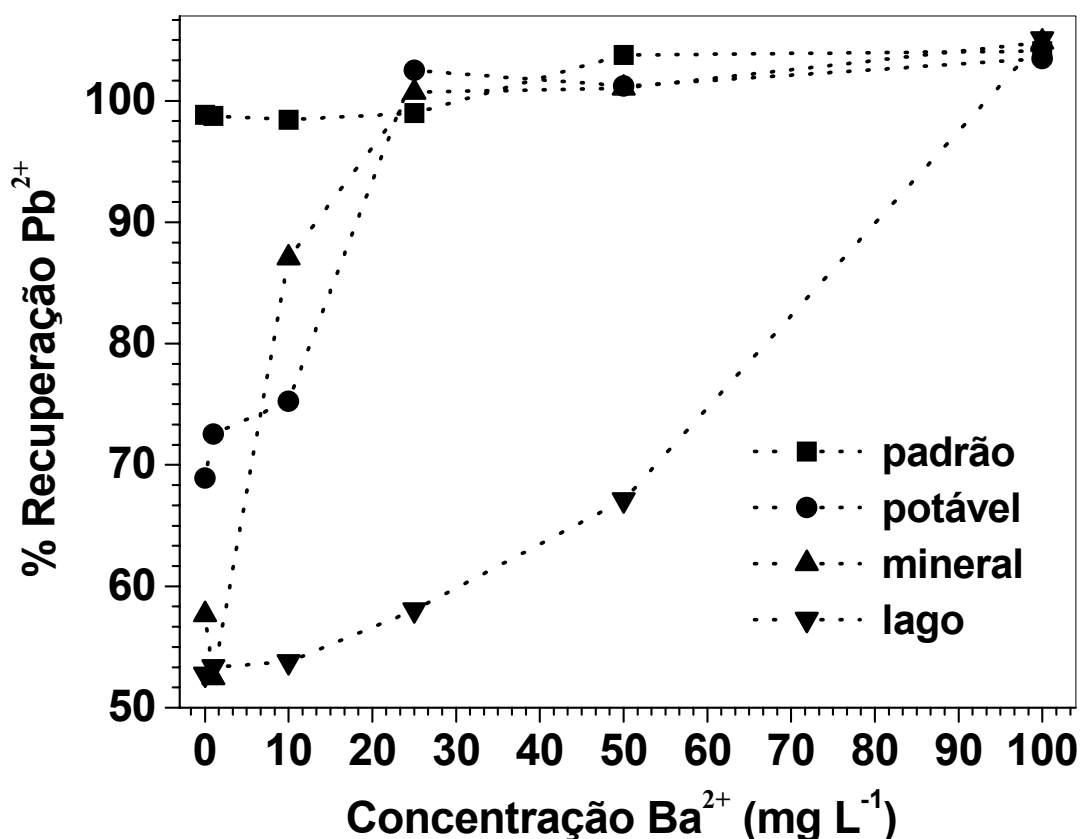


Figura 47. Efeito da adição do íon bário na pré-concentração por recuperação do íon Pb^{2+} nas amostras de água potável, água mineral e água de um lago no sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $90,0\ \mu g\ L^{-1}$; potencial hidrogeniônico 7,0; concentração do eluente $0,5\ mol\ L^{-1}$; taxa de aspiração $5,0\ mL\ min^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $4,0\ mL\ min^{-1}$; vazão de pré-concentração $7,0\ mL\ min^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL.

Tabela 10. Recuperação de Pb^{2+} em amostras de água com e sem adição do íon Ba^{2+} .

Amostra de água	Pb^{2+} adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação Pb^{2+} Sem Ba^{2+} (%)	Recuperação Pb^{2+} *Com Ba^{2+} (%)
Água potável	60,0	67.3	95.3
	90,0	69.2	101.6
	120,0	68.6	102.3
Água Mineral	60,0	57.4	98.9
	90,0	58.2	100.2
	120,0	58.8	99.7
Lagoa do Peri	60,0	52.6	103.9
	90,0	53.3	100.3
	120,0	51.5	99.5
* Adição de 100 mg L^{-1} de Ba^{2+}			

A seletividade de certos íons em presença de determinados elementos com propriedades (carga do íon, raio iônico) semelhantes são baseadas na estabilidade dos complexos formados e, dependem das condições experimentais e da natureza polimérica da resina quelante. Estas características são usadas para a separação dos íons de metais.

Um estudo dos potenciais interferentes na determinação do íon Pb^{2+} por FIA-FAAS foi avaliado, com o objetivo de verificar propriedades seletivas da resina quelante obtida pela imobilização da oxina. Soluções contendo $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$ do íon Pb^{2+} na presença dos cátions Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ag^{+} e os ânions SO_4^{2-} e CO_3^{2-} foram preparadas separadamente. A resina quelante conectada ao sistema controlado pelo injetor comutador foi aplicada usando parâmetros previamente maximizados com $9,8 \text{ mL}$ de solução.

Os resultados obtidos experimentalmente (Tabela 11) demonstram que as presenças de metais na ordem de partes por milhão, não influenciaram no grau de recuperação de $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$ do íon Pb^{2+} , exceto para o íon Zn^{2+} a concentrações acima de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. O íon Zn^{2+} apresentou uma grande afinidade pela resina quelante, a presença de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ do íon Zn^{2+} na pré-concentração do íon Pb^{2+} , diminuiu cerca de 11 % em relação à recuperação de $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$ do analito.

A resina quelante apresentou uma alta seletividade para o íon Pb^{2+} a pH 7,0 durante o processo de pré-concentração, mantendo a estabilidade e o grau de eficiência durante os experimentos.

Tabela 11. Estudo de potenciais interferentes na determinação de Pb^{2+}

Íons metálicos potencialmente interferentes	Concentração adicionada (mg L^{-1})	CV %	Recuperação Pb^{2+} %
Ag^+	25,0	0,4	95,7
	50,0	0,7	93,3
Ca^{2+}	25,0	0,5	102,1
	50,0	0,7	103,7
Mg^{2+}	25,0	0,6	101,3
	50,0	0,7	101,8
Cd^{2+}	25,0	0,5	100,5
	50,0	0,5	100,2
Mn^{2+}	25,0	0,5	97,8
	50,0	1,8	68,6
Ni^{2+}	25,0	0,7	96,5
	50,0	0,9	94,3
Hg^{2+}	25,0	0,9	103,6
	50,0	0,9	115,3
Cu^{2+}	25,0	0,6	98,0
	50,0	0,7	98,0
Zn^{2+}	0,5	0,6	101,0
	1,0	0,9	92,4
	3,0	0,9	88,9
Cr^{3+}	5,0	0,4	102,2
	10,0	0,8	107,6
Fe^{3+}	5,0	0,4	101,4
	10,0	0,7	103,3
Al^{3+}	10,0	0,1	102,5
	25,0	0,4	106,8
SO_4^{2-}	500	0,4	100,2
CO_3^{2-}	1000	0,5	98,1
$\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$	500	1,1	90,5

4.5.3.2. Propriedades analíticas de mérito do íon Pb^{2+} na resina quelante obtida pela imobilização do ligante oxina via diazotização da quitosana

A representação das características de diferentes sistemas pode ser definida e comparada pelas propriedades analíticas de mérito envolvendo a faixa de concentração de trabalho, precisão, sensibilidade, limite de detecção, fatores de enriquecimento e fatores de recuperação.

As propriedades analíticas de mérito foram obtidas usando parâmetros previamente otimizados com 9,8 mL de solução. A resina quelante obtida pela imobilização da oxina acoplada ao sistema de pré-concentração utilizando o injetor comutador forneceu uma faixa de concentração linear de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a $1000,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 48). A faixa linear de trabalho foi avaliada na presença de 5,0 mL e 10,0 mL de tampão fosfato e, um aumento na sensibilidade da curva de pré-concentração (Tabela 12).

A precisão do sistema FIA-FAAS foi calculada com uma solução contendo $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ do íon Pb^{2+} com coeficiente de variação de 1,1% ($n=7$) com limite de detecção de $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n=11$).

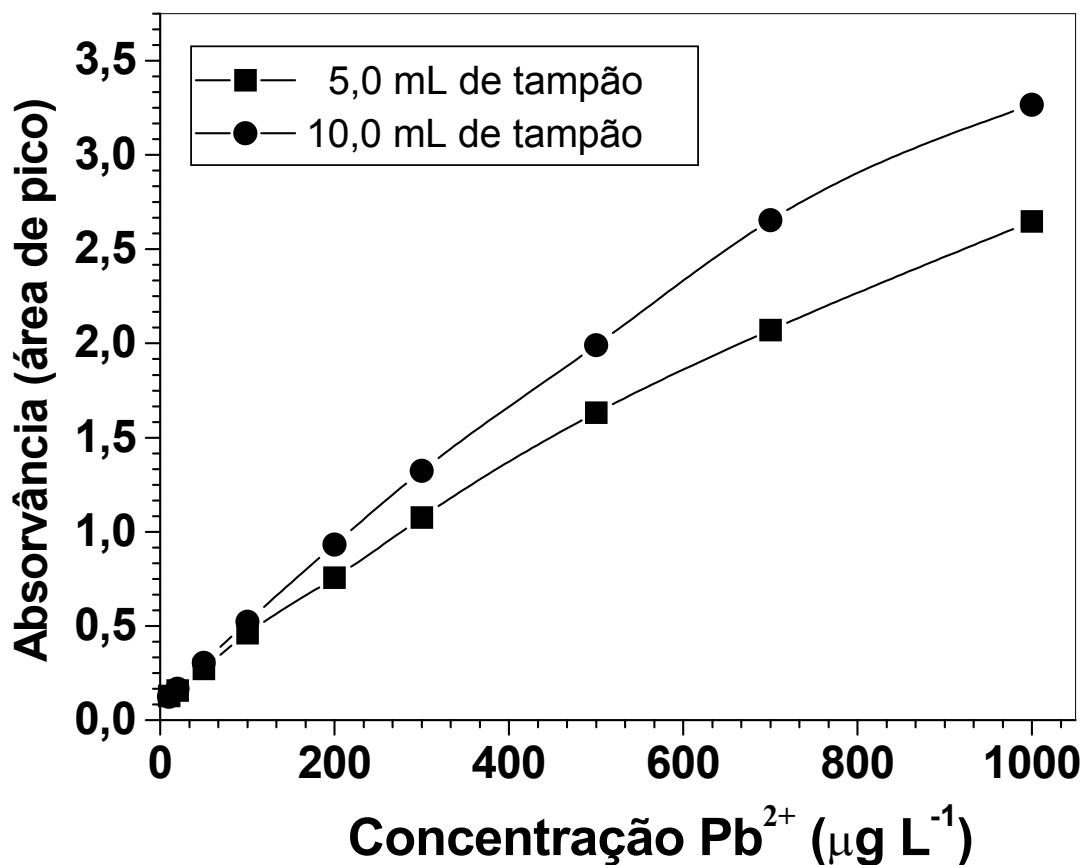


Figura 48. Efeito do volume do tampão na faixa de calibração para a pré-concentração do íon Pb^{2+} no sistema de pré-concentração em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização do biopolímero quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina. Parâmetros experimentais de pré-concentração: Concentração da amostra $200,0 \mu g L^{-1}$; potencial hidrogeniônico 7,0; concentração do eluente $0,5 mol L^{-1}$; taxa de aspiração $5,0 mL min^{-1}$; tempo de leitura 20 s; vazão do eluente $6,0 mL min^{-1}$; volume de amostra pré-concentrada 9,8 mL.

Tabela 12. Faixas lineares da curva analítica do íon Pb^{2+} no sistema de pré-concentração utilizando 5,0 mL e 10,0 mL de tampão fosfato no sistema em linha controlado pelo injetor comutador utilizando a resina quelante obtida pela síntese via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina.

Volume do tampão	Faixa de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Coefficiente de correlação linear (r)	Sensibilidade analítica (b) $y = a + b.x$
5,0 mL	10,0 – 50,0	0,9990	0,00364
	10,0 – 100,0	0,9997	0,00374
	10,0 – 300,0	0,9990	0,00326
	10,0 – 700,0	0,9971	0,00286
	10,0 – 1000,0	0,9943	0,00261
10,0 mL	10,0 – 50,0	0,9999	0,00447
	10,0 – 100,0	0,9999	0,00444
	10,0 – 300,0	0,9997	0,00414
	10,0 – 700,0	0,9984	0,00368
	10,0 – 1000,0	0,9932	0,00329

A recuperação de metais traço é definida como a relação entre as quantidades desejadas antes e depois do enriquecimento.

Os fatores de enriquecimento foram calculados como a razão das inclinações das curvas de calibração obtidas com e sem pré-concentração. Todos os cálculos estatísticos foram baseados nas medidas em triplicata para cada solução padrão. Os fatores de recuperação para o íon Pb^{2+} foram calculados como $\text{FR} = \text{FE} / (V_S / V_E)$ onde V_S é o volume da solução pré-concentrada, V_E é o volume do eluente, FE é o fator de enriquecimento e FR é o fator de recuperação.

A curva de calibração obtida no sistema de pré-concentração utilizando o injetor comutador por FIA-FAAS, usando os parâmetros previamente otimizados foi obtido pelas soluções padrão nas concentrações de 30,0 a 150,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} em 9,8 mL de solução pré-concentrada, resultando na seguinte equação: (Pb^{2+}) $Y = 0,00208 + 0,00485.X$ ($r = 0,9999$) (Fig. 49), onde Y é a absorvância em área de pico, e X é a concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$.

A curva de calibração obtida sem pré-concentração, foi efetuada pela aspiração direta de um volume de solução concentrada do analito. O volume de 400,0 μL aspirado, foi calculado em função da vazão de eluição (4,0 mL min^{-1}) considerando 6,0 s de leitura produzida pelos sinais transientes. A curva de calibração sem pré-concentração foi construída usando as soluções concentradas do analito de 750,0 a 3750,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, e resultou na seguinte equação: (Pb^{2+}) $Y = 0,00778 + 0,000183.X$ ($r = 0,99984$), onde Y é a absorvância em área de pico, e X é a concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$. O valor do fator de enriquecimento foi de 26,5 vezes e o fator de recuperação 108,0 %.

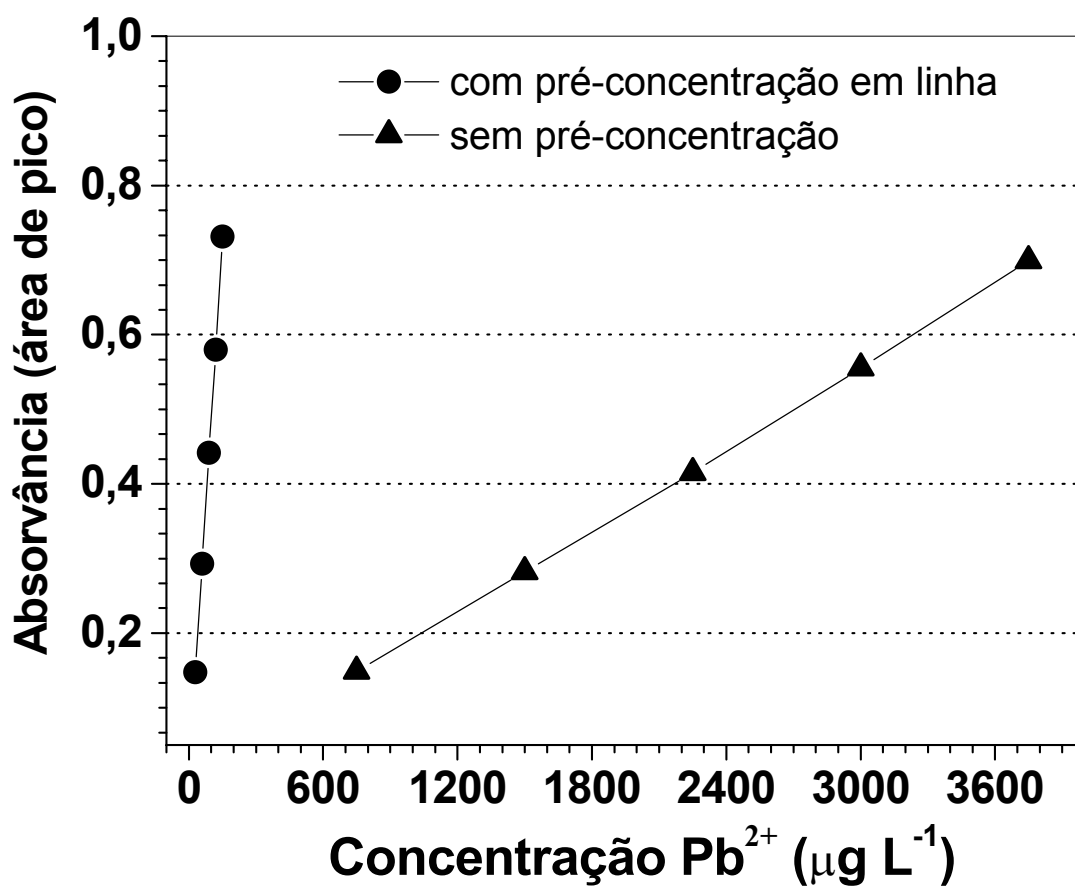


Figura 49. Curvas de calibração do íon Pb^{2+} no sistema com injetor comutador FIA-FAAS com pré-concentração em linha ($Y = 0,00208 + 0,00485.X$) e sem pré-concentração ($Y = 0,00778 + 0,000183.X$) com a resina quelante obtida pela imobilização da oxina no biopolímero quitosana.

Com o objetivo de avaliar os cálculos dos fatores de enriquecimento e recuperação através de outra metodologia, foram feitos estudos de pré-concentração fora de linha, sem o acoplamento da mini-coluna ao espectrômetro de absorção atômica de chama. As amostras foram pré-concentradas (9,8 mL) e, eluídas em um volume final de 1,2 mL, referente ao tempo de 20 s utilizados no sistema de leitura do FAAS. Os eluatos eram coletados em pequenos frascos e posteriormente aspirados pelo espectrômetro de absorção atômica com chama.

As curvas obtidas com e sem pré-concentração fora de linha (Fig. 50), produziram as seguintes curvas de calibração, respectivamente:

(Pb^{2+}) $Y = -0,00749 + 0,00504.X$ ($r = 0,9999$) para um intervalo de 30,0 a 150,0 μgL^{-1} .

(Pb^{2+}) $Y = 0,00379 + 0,000628.X$ ($r = 0,99984$) para um intervalo de 250,0 a 1250,0 μgL^{-1} .

O fator de recuperação foi de 98,3 %, portanto uma variação de 9,86% em relação ao fator de recuperação de 108%, obtido pelo sistema de pré-concentração acoplado ao espectrômetro de absorção atômica de chama.

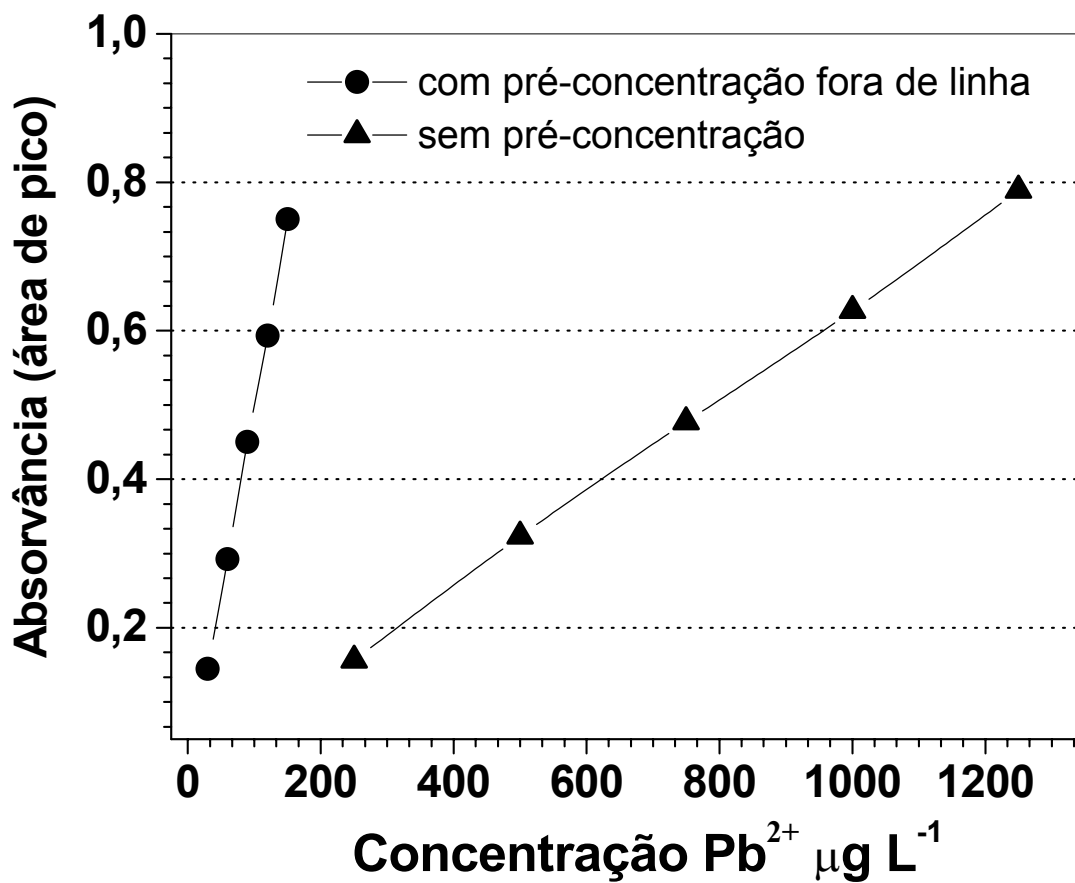


Figura 50. Curvas de calibração do íon Pb^{2+} no sistema com injetor comutador FIA-FAAS com pré-concentração ($Y = -0,00749 + 0,00504.X$) fora de linha e sem pré-concentração ($Y = 0,00379 + 0,000628.X$) com a resina quelante obtida pela imobilização da oxina no biopolímero quitosana.

V. CONCLUSÕES

As funcionalizações do biopolímero quitosana, utilizando os agentes complexantes 8-hidroxiquinoleína pela reação de diazotização e a sulfoxina pela impregnação usando a técnica de secagem a vapor, apresentaram excelente estabilidade química e eficiência nos estudos de recuperação dos íons metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} por pré-concentração e análise por injeção em fluxo acoplado ao FAAS, em amostras de água potável, mineral, Lagoa da Conceição e Lagoa do Peri.

Os sistemas de pré-concentração envolvendo as resinas quelantes e os controladores das etapas de enriquecimento e eluição, constituídos de válvulas solenóides microprocessadas e um injetor comutador acoplados ao FAAS, apresentaram eficientes coeficientes de variação e limites de detecção.

A metodologia empregada para o cálculo dos fatores de enriquecimento e fatores de recuperação, possibilitou uma avaliação comparativa das resinas quelantes nos sistemas de pré-concentração.

A possibilidade do desenvolvimento de resinas quelantes utilizando o aparelho spray-dryer que consiste na retirada do solvente, propõe um novo método de obtenção de resinas quelantes na forma de microesferas pela impregnação de diferentes grupos funcionais complexantes em diferentes matrizes poliméricas.

FONTES BIBLIOGRÁFICAS

- ABOLLINO, O.; MENTASTI, E.; PORTA, V.; SARZANINI, C. Immobilized 8-oxine units on different solid sorbents for the uptake of metal traces. *Analytical Chemistry*. 62 (1990) 21-26.
- AZEREDO, L. C.; AZEREDO, M. A.; CURTIUS, A. J. Utilização da 8-hidroxiquinoleína em técnicas de pré-concentração de íons metálicos em colunas. *Química Nova* 19 (1996) 383-387.
- BECKER, T.; SCHLAAK, M.; STRASDEIT, H. Adsorption of nickel (II), zinc(II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives. *Reactive & Functional Polymers* 44 (2000) 289-298.
- BEINROHR, E.; CAKRT, M.; GARAJ, J.; RAPTA, M. On-line preconcentration of trace copper for flame atomic absorption spectrometry using a spherical cellulose sorbent with chemically bound quinolin-8-ol. *Analytica Chimica Acta* 230 (1990) 163-170.
- BERGAMIN Fº, H.; REIS, B. F.; JACINTHO, A. O.; ZAGATTO, E. A. G. Ion exchange in flow injection analysis: Determination of Ammonium Ions at the level in Natural waters with pulsed nessler reagent. *Analytica Chimica Acta* 117 (1980) 81-89.
- BETTERIDGE, D. Flow injection analysis. *Analytical Chemistry* 50 (1978) A832-&.
- BRAJTER, K.; DABEK-ZLOTORZYNSKA, E. Online separation of silver with the chelate-forming resin amberlite XAD-2-Par prior to its determination by flame atomic-absorption spectrometry. *Analyst* 113 (1988) 1571-1574.
- BRAJTER, K.; DABEK-ZLOTORZYNSKA, E. A Chelate-forming resin prepared by the modification of anion-exchange resin amberlyst A-26 with thoron and its application. *Microchimica Acta* 2 (1985) 179-186.
- BRAJTER, K.; OLBRYCH-SLESZYNSKA, E.; STASKIEWICZ, M. Preconcentration and separation of metal ions by means of amberlite XAD-2 loaded with pyrocatechol violet. *Talanta* 35 (1988) 65-67.
- BUONO, J. A.; KARIN, R. W.; FASCHING, J. L. The rapid separation of trace metals from neutron-activated saline matrices by chelation on a poly-5-vinyl-8-hydroxyquinoline column. *Analytica Chimica Acta* 80 (1975) 327-334.
- BURGUERA, J. L. *Flow Injection Atomic Spectroscopy*; Marcel Dekker, Inc. New York (1989).

- CAMPOS, M. L. A. M.; MELLO, L. C.; ZANETTE, D. R.; SIERRA, M. M. S. Construção e otimização de um reator de baixo custo para a fotodegradação da matéria orgânica em águas naturais e sua aplicação no estudo da especiação do cobre por voltametria. *Química Nova* 24 (2001) 257-261.
- ÇEKİÇ, S. D.; HAYATI, F.; RESAT, A. Use of an *o*-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal (II) ions. *Analytica Chimica Acta* 224 (2003) 1-11.
- D'ALELIO, G. F.; HOFMAN, E. T.; STRAZIK, W. F. Chelating polymers.4.Monomeric N-hydroxyalkylaminoacetic acids as chelating compounds. *Journal of Macromolecular Science- Chemistry A* 6 (1972) 471-&.
- DE YAO, K.; PENG, T.; FENG, H. B.; HE, Y. Y. Swelling kinetics and release characteristic of crosslinked chitosan: Polyether polymer network (semi-IPN) hydrogels. *Journal of Polymer Science Part A* 32 (1994) 1213-1223.
- DAIH, B. J.; HUANG, H. J. Determination of trace elements in sea water by flow-injection anodic stripping voltammetry preceded by immobilized quinolin-8-ol silica gel preconcentration. *Analytica Chimica Acta* 258 (1992) 245-252.
- FANG, Z-L. *Flow Injection Separation and Preconcentration*, VCH publishers New York (1993).
- FANG, Z-L.; RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. An efficient flow-injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 164 (1984) 23-39.
- GREENWAY, G. M.; TOWNSHED, A. On-line Immobilized chelating agents in flow injection systems. *Analytical Proceedings* 30 (1993) 438-440.
- GUEDES DA MOTA, M. M.; ROMER, F. G.; GRIERPINK, B. Automated separation and preconcentration of copper (II) from natural-waters using a column treatment. *Fresenius Z. Analytische Chemie* 287 (1977) 19-22.
- GURNANI, V.; SINGH, A. K.; VENKATARAMANI, B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinole: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry.; *Analytica Chimica Acta* 485 (2003) 221-232.
- HANCOCK, R. D. The basis of selectivity for metal ions in open-chain ligands and macrocycles. *Journal of Chemical Education* 69 (1992) 615-621.

- HARLAND C. E., *Ion Exchange – Theory and Practice*. The Royal Society of Chemistry (1994).
- HARTENSTEIN, S. D.; CHRISTIAN, G. D.; RUZICKA, J. Sensitivity enhancements for flow injection analysis-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an on-line preconcentrating ion-exchange column. *Analytical Chemistry* 57 (1985) 21-25.
- HILL, J. M. The preparation of 8-hydroxyquinoline substituted silica gel for the chelaion chromatography of some trace metals. *Journal of Chromatography*. 76 (1973) 455-458.
- HOSHI, S.; KANAGAMI, S.; UTO, M.; MATSUBARA, M. Simple and rapid spectrophotometric determination of trace phosphate with preconcentration of phosphomolybdenum. *Analytical Science* 8 (1992) 103-108.
- HUANG, K. S.; JIANG, S. J. Determination of trace levels of metal-ions in water samples by inductively-coupled plasma-mass spectrometry after online preconcentration on SO₃-oxine CM-cellulose. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 347 (1993) 238-242.
- INOUE, K.; YOSHIZUKA, K.; OHTO, K. Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosana. *Analytica Chimica Acta* 388 (1999) 209-218.
- IVANOVA, E.; BENKHEDDA, K.; ADAMS, F. Determination of copper, manganese and nickel in biological samples and sea-water by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with eletrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 527-531.
- KENDÜZLER, E.; TÜRKER, A. R. Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Ambersorb 572. *Analytica Chimica Acta* 480 (2003) 259-266.
- KUBAN, V.; KOMAREK, J.; ZDRAHAL, Z. Determination of trace concentration of copper by FIA-FAAS after preconcentration on chelating sorbents. *Collection of Czech. Chemical Communications*. 54 (1989) 1785-1794.
- MA, W. X.; LIU, F.; LI, K. A.; CHEN, W.; TONG, S. Y. Preconcentration separation and determination of trace Hg(II) in environmental samples with aminopropylbenzoylazo-2-mercaptobenzothiazole bonded to silica gel. *Analytica Chimica Acta* 416 (2000) 191-196.

- MALAMAS, F.; BENGASTON, JOHANSSON, G. On-line trace metal enrichment and matrix isolation in atomic absorption spectrometry by a column containing immobilized 8-quinolinol in a flow-injection system. *Analytica Chimica Acta* 160 (1984) 1-10.
- MARHOL, M.; *Ion exchangers in Analytical Chemistry. Their properties and use in Inorganic Chemistry*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1982
- MARINA, M. L.; GONZALEZ, V.; RODRIGUEZ, A. R. Retention of organic ligands on anionic and nonionic resins: Application to the separation and preconcentration of metal ions. *Microchemical Journal* 33 (1986) 275-294.
- MARTELL, A. E.; HANCOCK R. D.; *Metal Complexes in Aqueous Solutions*, Plenum Press, New York (1996).
- MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *Journal of Chemical Education* 67 (1990) 938-942.
- MOHAMMAD, B.; URE, A. M.; LITTLEJOHN, D. Study of the complexation chemistry and speciation of thallium for online preconcentration with immobilized quinolin-8-ol. *Mikrochimica Acta* 113 (1994) 325-337.
- MOORHEAD, E. D.; DAVIS, P. H. Glass-immobilized 8-hydroxyquinoline for separation of trace metals from base electrolytes used for anodic stripping analysis. *Analytical Chemistry* 46 (1974) 1879-1880.
- MOYERS, E. M.; FRITZ J. S. Preparation and analytical applications of a propylenediaminetetraacetic acid resin. *Analytical Chemistry* 49 (1977) 418-423.
- MUZZARELLI, R. A. A.; *Chitin*, Pergamon Press. Oxford (1977).
- NAGHMUSH, A. M.; TROJANOWICZ, M. Flow-injection flame atomic-absorption spectrometric determination of copper with preconcentration on ligand loaded amberlite xad-2. Olbrych-Sleszynska, E.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 7 (1992) 323-328.
- NAKASHIMA, S.; STURGEON R. E.; WILLIE, S. N.; BERMAN, S. S. Determination of trace-metals in sewerage by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry with preconcentration on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline in a flow-system. *Fresenius Z. Analytische Chemie* 330 (1988) 592-595.
- OLBRYCH-SLESZYNSKA, E.; BRAJTER, K.; MATUSZEWSKIA, W.; TROJANOWICZ, M.; FRENZEL, W. Modification of nonionic adsorbent with eriochrome blue-black R for selective nickel(II) preconcentration in conventional and flow-injection atomic-absorption spectrometry. *Talanta* 39 (1992) 779-787.

- OLSEN, O.; PESSEDA, L. C. R.; RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Combination of flow-injection analysis with flame atomic-absorption spectrophotometry-determination of trace amounts of heavy-metals in polluted seawater. *Analyst* 108 (1984) 905-917.
- PARRISH, J. R. New chelating resins. *Chemistry & Industry* 14 (1955) 386-387.
- PARRISH, J. R. Selective ion-exchangers from polystyrene. *Chemistry & Industry* 7 (1956) 137-137.
- PARRISH, J. R. Chelating resins from 8-hydroxyquinoline. *Analytical Chemistry* 54 (1982) 1890-1892.
- PARRISH, J. R.; STEVENSON, R. Chelating resins from 8-hydroxyquinoline *Analytica Chimica Acta* 70 (1974) 189-196.
- PATEL, B. S.; CHOXI, G. S.; PATER, S. R. Synthesis and study of Poly (8-hydroxyquinoline-7,5-diylethylene). *Macromolecular Chemistry and Physics* 180 (1979) 897-904.
- PERRIN, D. D.; Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Parte B. Organic Ligands, Pergamon Press, Oxford (1983).
- PESAVENTO, M.; BIESUZ, R.; GALLORINI, M.; PROFUMO, A. Sorption mechanism of trace amounts of divalent metal ions on a chelating resin containing iminodiacetate. *Analytical Chemistry* 65 (1993) 2522-2527.
- PESAVENTO, M.; PROFUMO, A.; BIESUZ, R. Sorption of protons and metal ions from aqueous solutions by a strong-base anion-exchange resin loaded with sulphonated azo-dyes. *Talanta* 35 (1988) 431-437.
- PESAVENTO, M.; PROFUMO, A.; RIOLO, C.; SOLDI, T. Separation of trace amounts of aluminium on a strong anion-exchange resin loaded with a sulfonated azo dye. *Analyst* 114 (1989) 623-626.
- POWELL, K. J. Application of flow injection analysis adsorption-elution protocols for aluminium fractionation. *Analyst* 123 (1998) 797-802.
- PUROHIT, R.; DEVI, S. Determination of trace amounts of lead by chelating ion exchange and on-line preconcentration in flow-injection atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 259 (1992) 53-60.
- REIS, B. F.; MIRANDA C. E. S.; BACCAN N. Pré-concentração empregando extração fase líquida fase sólida em sistemas de análise em fluxo com detecção espectrométrica. *Química Nova* 19 (1996) 623-635.

- ROBERTS, G. A. F. *Chitin Chemistry*, The Macmillan Press London (1992).
- ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA J. A. Efeito Schlieren em sistemas de análise por injeção em fluxo. *Química Nova*, 19 (1996) 636-640.
- RORRER G. L., HSIEN T. Y. WAY, J. D. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste-water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 2170-2173.
- RUZICKA J., HANSEN E. H. Flow injection analyses. *Analytica Chimica Acta* 78 (1975) 145-147.
- SAHNI, S.; REEDIJK J.; *Coordination Chemistry Reviews* 59, (1984) 139-161.
- SHRIVER, D. F.; Atkins, P. W.; *Química Inorgânica*. Artme Ed. S.A – Brazil 2003.
- SIMPSON, S. L.; POWELL, K. J.; NILSON, N. H. S. Flow injection determination of Al^{3+} and $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ species using a 1.3-s reaction with 8-quinolinol-derivatised Fractogel. *Analytica Chimica Acta* 343 (1997) 19-32.
- SINGH, A. K.; DHINGRA, S. K. Application of dowex-2 loaded with sulfonaphthalein dyes to the preconcentration of copper(II) and cadmium (II). *Analyst* 117 (1992) 889-891.
- SINGH, A. K.; KUMAR, T. G. S. Pyrocatechol violet-loaded amberlite xad-2-applications as preconcentration in the atomic-absorption spectrophotometric determination of zinc and cadmium in water. *Microchemical Journal* 40 (1989) 197-200.
- SLOVAK, Z.; SLOVAKOVA, S. Use of hydrophilic glycolmethacrylate gels with bound 8-hydroxyquinoline in trace analysis.2. batch sorption methods. *Fresenius Z. Analytische Chemie* 292 (1978) 213-215.
- SRIVASTAVA, S.; RAO, G. N. Separation of palladium (II) from transition-elements by using an ion-exchange salicylaldoxime-formaldehyde resin. *Analyst* 115 (1990) 1607-1609.
- STURGEON, R. E.; BERMAM, S. S.; WILLIE, S. N.; DESAUNIERS, J. A. H. Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline. *Analytical Chemistry* 53 (1981) 2337-2340.
- SUGAWARA, K. F.; WEETALL, H. H.; SCHUCKER, G. D. Preparation, properties and application of 8-hydroxyquinoline immobilized chelate. *Analytical Chemistry* 46 (1974) 489-492.

TONY, K. A.; KARTIKEYAN, S.; VIJAYALEKSHMY, B.; PRASADA RAO, T.; IYER, C. S. P. Flow injection on-line preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of iron, cobalt, nickel, manganese and zinc in sea-water. *Analyst* 124 (1999) 191-195.

TORRE, M.; MARINA M. L. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 24 (1994) 327-349.

VERNON, F.; Nyo K. M. Synthesis optimization and the properties of 8-hydroxyquinoline ion-exchange resins. *Analytica Chimica Acta* 93 (1977) 203-210.

VONLILLIN, H. Über einen für schwermetallionen selektiven ionenaustaucher. *Angewandte Chemie* 66 (1954) 649-649.

YANG, K. L.; JIANG, S. J.; HWANG, T. J. Determination of titanium and vanadium in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line preconcentration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11 (1996) 139-143.

ZOLLINGER, H.; *Color Chemistry Synthesis Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, New York (1991).

ANEXO

Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama
Parâmetros instrumentais recomendados pelo fabricante

Parâmetros Recomendados	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
Corrente da lâmpada (mA)	4	5	4
Comprimento de onda (nm)	228,8	217,0	324,7
Resolução espectral (nm)	0,5	1,0	0,5
Combustível	Acetileno	Acetileno	Acetileno
Oxidante	Ar	Ar	Ar
Chama	Oxidante	Oxidante	Oxidante

Fómulário

média aritmética $S_M = \frac{S_1 + S_2 + \dots + S_i}{n}$

desvio padrão $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S_M)^2}{n - 1}}$

coeficiente de variância $CV = \frac{s \cdot 100\%}{S_M}$

s = Desvio padrão

S_i = Amostra i-ésimo

S_M = Média aritmética das observações

n = Número de medidas

CV = Coeficiente de Variação

SINAIS TRANSIENTES - ÁREA DE PICO - ESTUDOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

1. Pré-concentração de Cu^{2+} na resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina

1.1. Pré-concentração do íon Cu^{2+} em função do parâmetro pH

pH	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
2,0	0,0865	0,0821	0,0746	0,0810	0,0060	7,4
3,0	0,0890	0,0961	0,0894	0,0915	0,0039	4,4
4,0	0,1480	0,1507	0,1635	0,1540	0,0082	5,4
5,0	0,2066	0,2058	0,2100	0,2074	0,0022	1,0
6,0	0,3189	0,3344	0,3189	0,3240	0,0089	2,8
7,0	0,5334	0,5651	0,5452	0,5479	0,0160	2,9
8,0	0,6167	0,6034	0,6088	0,6096	0,0067	1,1
9,0	0,6652	0,6567	0,6678	0,6632	0,0058	0,9
10,0	0,7309	0,7443	0,7354	0,7368	0,0068	0,9
11,0	0,4327	0,4375	0,4464	0,4388	0,0069	1,6

1.2. Pré-concentração do íon Cu^{2+} em função do parâmetro vazão de pré-concentração

mL min^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
2,2	0,6637	0,6711	0,6747	0,6698	0,0056	0,8
4,0	0,6573	0,6481	0,6509	0,6521	0,0047	0,7
5,2	0,6394	0,6471	0,6273	0,6379	0,0099	1,6
6,2	0,6283	0,6208	0,6148	0,6213	0,0067	1,1
7,2	0,5996	0,6076	0,6055	0,6042	0,0034	0,6
8,4	0,5763	0,5825	0,5920	0,5836	0,0064	1,1

1.3. Pré-concentração do íon Cu^{2+} em função do parâmetro concentração do eluente

mol L^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
0,05	0,5841	0,5822	0,5797	0,5820	0,0022	0,4
0,10	0,6303	0,6302	0,6438	0,6347	0,0078	1,2
0,25	0,6335	0,6268	0,6327	0,6310	0,0030	0,5
0,50	0,6440	0,6365	0,6446	0,6417	0,0037	0,6
1,00	0,6506	0,6689	0,6616	0,6603	0,0092	1,4
2,00	0,6561	0,6592	0,6469	0,6540	0,0063	1,0
3,00	0,5843	0,6076	0,6055	0,5991	0,0105	1,8

1.4. Pré-concentração do íon Cu^{2+} em função do parâmetro vazão de eluição

mL min^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
3,5	0,6679	0,6189	0,7116	0,6661	0,0379	5,7
4,6	0,6275	0,6242	0,6264	0,6260	0,0014	0,2
5,5	0,5919	0,5910	0,6134	0,5988	0,0103	1,7
6,5	0,6116	0,6230	0,6240	0,6195	0,0056	0,9

1.5. Estudos da faixa linear do sistema de pré-concentração do íon Cu^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_M	s	CV
05	0,1158	0,1161	0,1159	0,0002	0,2
10	0,1844	0,1918	0,1881	0,0052	2,8
20	0,2931	0,2834	0,2882	0,0069	2,4
50	0,5948	0,6195	0,6071	0,0175	2,9
100	1,1265	1,1448	1,1356	0,0129	1,1
200	2,1876	2,2006	2,1941	0,0092	0,4
400	3,9005	3,8665	3,8835	0,0240	0,6
1000	7,2619	7,3954	7,3286	0,0944	1,3
1500	9,7618	9,7843	9,7730	0,0159	0,2
2000	10,4716	10,6155	10,5435	0,1017	1,0

1.6. Pré-concentração do íon Cu^{2+} em função da presença do cloreto de sódio (NaCl)

$\% (\text{m V}^{-1})$	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
0	0,9274	0,9222	0,9282	0,9259	0,0033	0,3
0,01	0,9326	0,9309	0,9278	0,9304	0,0024	0,3
0,025	0,9266	0,9304	0,9293	0,9288	0,0019	0,2
0,050	0,9170	0,9188	0,9245	0,9201	0,0039	0,4
0,10	0,9399	0,9387	0,9511	0,9432	0,0068	0,7
0,50	0,9680	0,9766	0,9627	0,9691	0,0070	0,7
1,00	0,9536	0,9631	0,9663	0,9610	0,0066	0,7
2,00	0,9402	0,9414	0,9392	0,9403	0,0011	0,1
3,00	0,9503	0,9521	0,9450	0,9491	0,0037	0,4
5,00	0,9274	0,9177	0,9188	0,9213	0,0053	0,6

1.7. Curva de calibração com pré-concentração do íon Cu^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s
10	0,1640	0,1685	0,1656	0,1660	0,0023
20	0,2906	0,2896	0,2986	0,2929	0,0049
30	0,4141	0,4196	0,4179	0,4172	0,0028
40	0,5337	0,5397	0,5364	0,5366	0,0030
50	0,6596	0,6673	0,6625	0,6631	0,0039
00	0,0350	0,0356	0,0388	0,0365	0,0020

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	s
A	0,04382/0,00731	0,00232
B	0,0124	0,00007
X	concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	signal transiente	

$$R = 0,99995$$

$$s = 0,00221 / n = 5$$

1.8. Curva de calibração sem pré-concentração do íon Cu^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s
250	0,0993	0,1005	0,1023	0,1007	0,0015
500	0,2369	0,2352	0,2276	0,2332	0,0049
750	0,3547	0,3569	0,3653	0,3590	0,0056
1000	0,4822	0,4832	0,4860	0,4838	0,0019
1250	0,6002	0,5985	0,6088	0,6025	0,0327

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	s
A	-0,02042	0,0047
B	$5,017 \cdot 10^{-4}$	$5,66 \cdot 10^{-6}$
X	concentrações $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	sinais transientes	

$$R = 0,99981$$

$$s = 0,00448 / n = 5$$

2. Pré-concentração de Cd^{2+} na resina quelante obtida via diazotização da quitosana com o acoplamento do agente quelante oxina

2.1. Pré-concentração do íon Cd^{2+} em função do parâmetro pH

pH	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
2,0	0,0704	0,0670	0,0600	0,0658	0,0053	8,0
3,0	0,0827	0,0758	0,0714	0,0766	0,0057	7,4
4,0	0,1032	0,1039	0,1096	0,1056	0,0035	3,3
5,0	0,2129	0,2156	0,2187	0,2157	0,0029	1,3
6,0	0,3872	0,3855	0,3896	0,3874	0,0021	0,5
7,0	0,6482	0,6587	0,6585	0,6551	0,0060	0,9
8,0	0,4326	0,4680	0,4476	0,4494	0,0178	4,0
9,0	0,4356	0,4270	0,4267	0,4298	0,0050	1,2
10,0	0,5071	0,4878	0,4793	0,4914	0,0142	2,9
11,0	0,4893	0,4929	0,4939	0,4920	0,0024	0,5

2.2. Pré-concentração do íon Cd^{2+} em função do parâmetro vazão de pré-concentração

mL min^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
2,2	0,8834	0,8797	0,8864	0,8832	0,0034	0,4
4,0	0,8796	0,8807	0,8843	0,8815	0,0025	0,3
5,2	0,8922	0,8811	0,8876	0,8870	0,0056	0,6
6,2	0,8705	0,8801	0,8762	0,8756	0,0048	0,5
7,2	0,8297	0,8225	0,8302	0,8275	0,0043	0,5
8,4	0,7236	0,7234	0,7221	0,7230	0,0007	0,1

2.3. Pré-concentração do íon Cd^{2+} em função do parâmetro concentração do eluente

mol L^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
0,05	0,8826	0,9101	0,9076	0,9001	0,0152	1,7
0,10	0,9015	0,9143	0,9191	0,9116	0,0091	1,0
0,25	0,8741	0,8795	0,8888	0,8808	0,0074	0,8
0,50	0,8620	0,8626	0,8679	0,8642	0,0032	0,4
1,00	0,8476	0,8518	0,8538	0,8511	0,0032	0,4
2,00	0,7462	0,7447	0,7457	0,7455	0,0007	1,0
3,00	0,6900	0,6918	0,7005	0,6941	0,0056	0,8

2.4. Pré-concentração do íon Cd^{2+} em função do parâmetro vazão de eluição

mL min^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
3,5	0,7977	0,7854	0,7571	0,7801	0,0208	2,7
4,6	0,7928	0,8013	0,8035	0,7992	0,0056	0,7
5,5	0,7501	0,7629	0,7460	0,7530	0,0088	1,2
6,5	0,6789	0,6817	0,6957	0,6854	0,0090	1,3

2.5. Estudo da faixa linear do sistema de pré-concentração do íon Cd^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_M	s	CV
05	0,1466	0,1491	0,1478	0,0018	1,2
10	0,2296	0,2329	0,2312	0,0023	1,0
20	0,3761	0,3828	0,3794	0,0047	1,2
50	0,8418	0,8546	0,8482	0,0090	1,1
100	1,4046	1,4277	1,4161	0,0163	1,1
200	2,3467	2,3772	2,3619	0,0216	0,9
400	3,5448	3,5155	3,5301	0,0207	0,6
600	4,4789	4,3743	4,4266	0,0740	1,7
1000	5,7007	5,7335	5,7171	0,0232	0,4
1400	6,6514	6,7235	6,6874	0,0510	0,7
2000	7,9254	8,0491	7,9872	0,0875	1,1

2.6. Pré-concentração do íon Cd^{2+} em função da presença do cloreto de sódio (NaCl)

% (m/v)	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
00	0,9499	0,9526	0,9463	0,9496	0,0032	0,3
0,01	0,9295	0,9274	0,9306	0,9292	0,0016	0,2
0,025	0,9505	0,9477	0,9467	0,9483	0,0020	0,2
0,05	0,9205	0,9270	0,9186	0,9220	0,0044	0,5
0,10	0,8995	0,9062	0,9066	0,9041	0,0040	0,4
0,50	0,8527	0,8488	0,8401	0,8472	0,0064	0,7
1,0	0,8378	0,8288	0,8261	0,8309	0,0061	0,7
2,0	0,8191	0,8181	0,8097	0,8156	0,0052	0,6
3,0	0,8104	0,8062	0,7930	0,8032	0,0091	1,1
5,0	0,8126	0,8156	0,8096	0,8126	0,0030	0,4

2.7. Curva de calibração com pré-concentração do íon Cd^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s
10	0,2311	0,2295	0,2297	0,2301	0,0008
20	0,3907	0,3921	0,3936	0,3921	0,0014
30	0,5502	0,5525	0,5462	0,5496	0,0032
40	0,7042	0,7032	0,7008	0,7027	0,0017
00	0,0342	0,0336	0,0331	0,0336	0,0005

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	s
A	0,0748/0,0412	0,00385
B	0,01575	$1,4 \cdot 10^{-4}$
X	concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	signal transiente	

$$R = 0,99992$$

$$s = 0,00315 / n = 4$$

2.8. Curva de calibração sem pré-concentração do íon Cd^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s
250	0,3691	0,3756	0,3693	0,3713	0,0037
500	0,6818	0,6780	0,6886	0,6828	0,0054
750	0,9678	0,9733	0,9750	0,9720	0,0038
1000	1,2647	1,2728	1,2760	1,2712	0,0059

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	s
A	0,0771	0,0082
B	0,0012	$1,19 \cdot 10^{-5}$
X	concentrações $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	sinais transientes	

$$R = 0,9999$$

$$s = 0,0067 / n = 4$$

3. Pré-concentração de Cu^{2+} na resina quelante obtida pela impregnação do agente quelante sulfoxina no biopolímero quitosana

3.1. Pré-concentração do íon Cu^{2+} em função do parâmetro pH

pH	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
2,0	0,2783	0,2784	0,2848	0,2804	0,0037	1,3
3,0	0,2520	0,2473	0,2510	0,2501	0,0025	1,0
4,0	0,2975	0,2996	0,2994	0,2988	0,0012	0,4
5,0	0,3363	0,3412	0,3464	0,3413	0,0050	1,5
6,0	0,3848	0,4140	0,4199	0,4062	0,0188	4,6
7,0	0,5557	0,5863	0,5807	0,5742	0,0163	2,8
8,0	0,6202	0,5963	0,6134	0,6099	0,0123	2,0
9,0	0,6364	0,6314	0,6410	0,6362	0,0048	0,8
10,0	0,6449	0,6279	0,6355	0,6361	0,0085	1,3
11,0	0,2998	0,3096	0,3425	0,3173	0,0224	7,0

3.2. Pré-concentração do íon Cu^{2+} em função do parâmetro vazão de pré-concentração

mL min^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
3,3	0,6728	0,6820	0,6787	0,6778	0,0047	0,7
4,0	0,6629	0,6820	0,6647	0,6698	0,0105	1,5
5,2	0,6334	0,6241	0,6331	0,6302	0,0053	0,8
6,2	0,6329	0,6380	0,6305	0,6338	0,0038	0,6
7,2	0,6378	0,6388	0,6470	0,6412	0,0050	0,8
8,2	0,5829	0,5961	0,5785	0,5858	0,0092	1,6

3.3. Pré-concentração do íon Cu^{2+} em função do parâmetro concentração do eluente

mol L^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
0,10	0,5045	0,5056	0,5086	0,5062	0,0021	0,4
0,25	0,5643	0,5769	0,5833	0,5748	0,0097	1,7
0,50	0,5938	0,6025	0,5981	0,5981	0,0043	0,7
1,00	0,6021	0,5943	0,5888	0,5951	0,0067	1,1
2,00	0,5984	0,5961	0,5917	0,5954	0,0034	0,6
3,00	0,5636	0,5665	0,5575	0,5625	0,0046	0,8

3.4. Pré-concentração do íon Cu^{2+} em função do parâmetro vazão de eluição

mL min^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
3,3	0,6167	0,6156	0,6035	0,6119	0,0073	1,2
4,0	0,6091	0,5973	0,6064	0,6043	0,0062	1,0
5,2	0,6012	0,5969	0,5981	0,5987	0,0022	0,4
6,2	0,5491	0,5480	0,5436	0,5469	0,0029	0,5
7,2	0,5397	0,5361	0,5314	0,5357	0,0042	0,8

3.5. Estudo da faixa linear do sistema de pré-concentração do íon Cu^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_M	s	CV
10	0,2655	0,2703	0,2679	0,0024	0,9
30	0,6341	0,6380	0,6360	0,0019	0,3
50	0,9893	0,9887	0,9890	0,0003	0,0
100	1,8233	1,7960	1,8096	0,0136	0,7
200	3,4129	3,3941	3,4035	0,0094	0,3
400	5,4447	5,5532	5,4989	0,0542	1,0
800	8,7342	8,6883	8,7112	0,0229	0,3
1200	10,479	10,716	10,597	0,1184	1,1
1600	11,835	11,943	11,889	0,0538	0,4
2000	12,682	12,754	12,718	0,0360	0,3

3.6. Curva de calibração com pré-concentração do íon Cu^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_3	S_3	S_M	s
10	0,2662	0,2672	0,2703	0,2679	0,0021
20	0,4486	0,4519	0,4614	0,4540	0,0066
30	0,6351	0,6348	0,6380	0,6360	0,0018
40	0,8167	0,8145	0,8140	0,8151	0,0014
50	0,9893	0,9879	0,9897	0,9890	0,0009

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	s
A	0,09140	0,00442
B	0,01803	$1,3 \cdot 10^{-4}$
X	concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	sinal transiente	

$$R = 0,99992$$

$$s = 0,00421 / n = 5$$

3.7. Curva de calibração sem pré-concentração do íon Cu^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s
257	0,2783	0,2791	0,2771	0,2782	0,0010
514	0,5259	0,5248	0,5207	0,5238	0,0027
771	0,7649	0,7626	0,7656	0,7644	0,0016
1028	1,0121	1,0090	1,0089	1,0100	0,0018
1286	1,2485	1,2469	1,2486	1,2480	0,0009

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	s
A	0,03752	0,00467
B	$9,43 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-6}$
X	concentrações $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	sinais transientes	

$$R = 0,99998$$

$$s = 0,00257 / n = 5$$

4. Pré-concentração de Cd^{2+} na resina quelante obtida pela impregnação do agente quelante sulfoxina no biopolímero quitosana

4.1. Pré-concentração do íon Cd^{2+} em função do parâmetro pH

pH	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
2,0	0,0176	0,0146	0,0130	0,0150	0,0023	15,0
3,0	0,0324	0,0369	0,0340	0,0344	0,0023	6,7
4,0	0,0674	0,0686	0,0656	0,0672	0,0015	2,2
5,0	0,0959	0,0984	0,0946	0,0963	0,0019	1,9
6,0	0,2766	0,2791	0,259	0,2716	0,0109	4,0
6,5	0,4337	0,4413	0,4462	0,4404	0,0063	1,4
7,0	0,6921	0,6916	0,6907	0,6914	0,0007	0,1
7,5	0,5716	0,5620	0,5696	0,5677	0,0051	0,9
8,0	0,3654	0,3817	0,3738	0,3736	0,0081	2,4
9,0	0,2828	0,2899	0,2852	0,2859	0,0036	1,2
10,0	0,2916	0,3223	0,3130	0,3090	0,0157	5,0
11,0	0,2856	0,2792	0,2904	0,2851	0,0056	1,9

4.2. Pré-concentração do íon Cd^{2+} em função do parâmetro vazão de pré-concentração

mL min^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
3,3	0,8867	0,9046	0,8976	0,8963	0,0090	1,0
4,0	0,8646	0,8597	0,8637	0,8626	0,0026	0,3
5,2	0,8553	0,8681	0,8799	0,8677	0,0123	1,4
6,2	0,8326	0,8438	0,8494	0,8419	0,0085	1,0
7,2	0,8124	0,8065	0,8132	0,8107	0,0037	0,4
8,4	0,7340	0,7352	0,7466	0,7386	0,0069	0,9

4.3. Pré-concentração do íon Cd^{2+} em função do parâmetro concentração do eluente

mol L^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
0,1	0,8833	0,8858	0,8920	0,8870	0,0045	0,5
0,25	0,8481	0,8646	0,8859	0,8662	0,0189	2,2
0,5	0,8481	0,8585	0,8552	0,8539	0,0053	0,6
1,0	0,8032	0,8165	0,8095	0,8097	0,0066	0,8
2,0	0,6991	0,7005	0,7211	0,7069	0,0123	1,7
3,0	0,6701	0,6673	0,6604	0,6659	0,0050	0,7

4.4. Pré-concentração do íon Cd^{2+} em função do parâmetro vazão de eluição

mL min^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
3,3	0,9407	0,9243	0,9053	0,9234	0,0177	1,9
4,0	0,9039	0,8543	0,8767	0,8783	0,0248	2,8
5,2	0,8212	0,8296	0,8320	0,8276	0,0057	0,7
6,2	0,6960	0,6913	0,7040	0,6971	0,0064	0,9
7,2	0,6423	0,6586	0,6546	0,6518	0,0085	1,3

4.5. Estudos da faixa linear do sistema de pré-concentração do íon Cd^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_M	s	CV
5	0,2727	0,2708	0,2718	0,0009	0,3
10	0,3825	0,3864	0,3844	0,0019	0,4
20	0,6485	0,6489	0,6487	0,0002	0,0
50	0,9231	0,9109	0,9170	0,0084	0,9
100	1,9365	1,9588	1,9476	0,0111	0,6
200	2,816	2,8202	2,8181	0,0021	0,1
400	4,097	4,0968	4,0969	0,0001	0,0
800	5,6813	5,6778	5,6792	0,0018	0,0
1600	7,2792	7,3866	7,3329	0,0537	0,7
2000	8,0989	8,0667	8,0828	0,0161	0,2

4.6. Curva de calibração com pré-concentração do íon Cd^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s
5	0,3360	0,3505	0,3341	0,3402	0,0090
10	0,4458	0,4497	0,4619	0,4525	0,0084
15	0,5895	0,5858	0,5875	0,5876	0,0018
20	0,7188	0,7118	0,7122	0,7143	0,0039
25	0,8625	0,8708	0,8567	0,8633	0,0071
00	0,0952	0,0948	0,0898	0,0933	0,0030

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	s
A	0,1991/0,1052	0,011
B	0,02616	$6 \cdot 10^{-4}$
X	concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	sinal transiente	

$$R = 0,9989$$

$$s = 0,0109 / n = 5$$

4.7. Curva de calibração sem pré-concentração do íon Cd^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s
128	0,3350	0,3307	0,3345	0,3334	0,0023
257	0,5833	0,5854	0,5827	0,5838	0,0014
386	0,8435	0,8417	0,8440	0,8431	0,0012
514	1,0706	1,0708	1,0707	1,0707	0,0001
643	1,2938	1,3054	1,2950	1,2981	0,0064

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	s
A	0,10185	0,0133
B	0,00188	$3 \cdot 10^{-5}$
X	concentrações $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	sinais transientes	

$$R = 0,99958$$

$$s = 0,0127 / n = 5$$

5. Pré-concentração do íon Pb^{2+} na resina obtida via diazotização

5.1. Pré-concentração do íon Pb^{2+} em função do parâmetro pH

pH	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
1,7	0,0402	0,0469	0,0450	0,0440	0,0035	7,8
2,6	0,0784	0,0750	0,0707	0,0747	0,0039	5,2
3,6	0,0810	0,0856	0,0804	0,0823	0,0028	3,5
4,4	0,1192	0,1291	0,1292	0,1258	0,0057	4,6
5,0	0,3179	0,3102	0,3096	0,3126	0,0046	1,5
5,4	0,3719	0,3827	0,3703	0,3750	0,0067	1,8
6,0	0,4524	0,4602	0,4598	0,4575	0,0044	1,0
6,5	0,6153	0,5967	0,6038	0,6053	0,0094	1,6
7,0	0,6676	0,6616	0,6791	0,6694	0,0089	1,3
7,5	0,6234	0,6184	0,6219	0,6212	0,0026	0,4
8,5	0,3240	0,2946	0,3136	0,3107	0,0149	4,8
9,3	0,1397	0,1289	0,1308	0,1331	0,0058	4,3
10,2	0,1915	0,1867	0,1898	0,1893	0,0024	1,3
10,8	0,1549	0,1586	0,1676	0,1604	0,0065	4,1
11,2	0,0787	0,0807	0,0867	0,0820	0,0042	5,1

5.2. Pré-concentração do íon Pb^{2+} em função do parâmetro vazão de pré-concentração

mL min^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
2,4	0,7004	0,7142	0,7087	0,7078	0,0069	1,0
4,2	0,6708	0,6703	0,6668	0,6693	0,0022	0,3
6,0	0,6581	0,6620	0,6507	0,6569	0,0057	0,9
7,0	0,6423	0,6522	0,6409	0,6451	0,0062	1,0
8,4	0,6066	0,6022	0,5896	0,5995	0,0088	1,5
10,0	0,5880	0,5813	0,5630	0,5774	0,0129	2,2

5.3. Pré-concentração do íon Pb^{2+} em função do parâmetro concentração do eluente

mol L^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
0,1	0,6813	0,6616	0,6536	0,6655	0,0143	2,1
0,25	0,6116	0,6024	0,6303	0,6148	0,0142	2,3
0,5	0,6280	0,6252	0,6157	0,6230	0,0064	1,0
1,0	0,6059	0,5879	0,6008	0,5982	0,0093	1,6
3,0	0,5533	0,5592	0,5643	0,5589	0,0055	1,0

5.4. Pré-concentração do íon Pb^{2+} em função do parâmetro vazão de eluição

mL min^{-1}	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
4,0	0,8759	0,8841	0,8811	0,8804	0,0041	0,5
5,0	0,7031	0,7114	0,7059	0,7068	0,0042	0,6
6,0	0,6107	0,6131	0,6182	0,6140	0,0038	0,6
7,2	0,5235	0,5196	0,5176	0,5202	0,0030	0,6

5.5. Pré-concentração do íon Pb^{2+} em função do parâmetro volume do tampão

mL	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
0	0,3634	0,3821	0,3846	0,3767	0,0116	3,1
2,0	0,5924	0,5841	0,5977	0,5914	0,0069	1,2
4,0	0,8202	0,8225	0,8188	0,8205	0,0019	0,2
5,0	0,9307	0,9399	0,9332	0,9346	0,0048	0,5
6,0	0,9542	0,9554	0,9536	0,9544	0,0009	0,1
8,0	0,9879	0,9842	0,9936	0,9886	0,0047	0,5
10,0	1,0159	1,0229	1,0164	1,0184	0,0039	0,4

5.6. Pré-concentração do íon Pb^{2+} em função do parâmetro força iônica
Variação da concentração de cloreto de sódio

Volume de tampão = 10 mL

% NaCl	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV	R%
0	0,9907	0,9993	0,9932	0,9944	0,0044	0,4	100
0,01	1,0052	0,9974	0,9986	1,0044	0,0042	0,4	100,6
0,10	0,9946	0,9980	0,9967	0,9964	0,0017	0,2	100,2
0,50	0,9881	0,9737	0,9807	0,9808	0,0072	0,7	98,6
1,00	0,9763	0,9689	0,9763	0,9738	0,0043	0,4	97,9
2,00	0,9658	0,9539	0,9504	0,9567	0,0081	0,8	96,2

Volume de tampão = 2 mL

% NaCl	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV	R%
0	0,5606	0,5572	0,5709	0,5629	0,0071	1,3	100
0,01	0,6256	0,6231	0,6286	0,6258	0,0028	0,4	100,2
0,10	0,7122	0,7158	0,7174	0,7151	0,0027	0,4	127,0
0,50	0,7314	0,7416	0,7397	0,7376	0,0054	0,7	131,0
1,00	0,8292	0,8294	0,8226	0,8271	0,0039	0,5	146,9
2,00	0,8547	0,8657	0,8662	0,8622	0,0065	0,8	153,2

5.7. Faixa linear de trabalho do íon Pb^{2+} com 10 mL de tampão

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
10	0,1238	0,1259	0,1246	0,1248	0,0011	0,8
20	0,1664	0,1675	0,1686	0,1675	0,0011	0,7
50	0,3025	0,3026	0,3042	0,3031	0,0010	0,3
100	0,5233	0,5225	0,5238	0,5332	0,0007	0,1
200	0,9352	0,9310	0,9316	0,9326	0,0023	0,2
300	1,3236	1,3196	1,3267	1,3233	0,0036	0,3
500	1,9882	1,9869	1,9976	1,9909	0,0058	0,3
700	2,6509	2,6479	2,6641	2,6543	0,0086	0,3
1000	3,2676	3,2603	3,2712	3,2664	0,0056	0,2

5.8. Faixa linear de trabalho do íon Pb^{2+} com 5 mL de tampão

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
10	0,1261	0,1301	0,1286	0,1283	0,0020	1,6
20	0,1595	0,1567	0,1588	0,1583	0,0015	0,9
50	0,2719	0,2711	0,2729	0,2720	0,0009	0,3
100	0,4624	0,4614	0,4634	0,4624	0,0010	0,2
200	0,7603	0,7539	0,7548	0,7563	0,0035	0,5
300	1,0711	1,0701	1,0846	1,0758	0,0081	0,8
500	1,6367	1,6247	1,6317	1,6310	0,0060	0,4
700	2,0716	2,0623	2,0773	2,0704	0,0076	0,4
1000	2,6598	2,6387	2,6454	2,6480	0,0108	0,4

5.9. Estudo da recuperação do íon Pb^{2+} com a adição de bário no padrão

mg L ⁻¹	S ₁	S ₂	S ₃	S _M	s	CV	R%
0	0,4953	0,4941	0,4936	0,4943	0,0009	0,2	100,0
1	0,4954	0,5043	0,5099	0,5032	0,0073	1,5	101,8
10	0,4941	0,4908	0,4916	0,4922	0,0017	0,3	99,6
25	0,4925	0,4957	0,4964	0,4949	0,0021	0,4	100,1
50	0,5190	0,5195	0,5182	0,5189	0,0007	0,1	105,0
100	0,5235	0,5185	0,5196	0,5205	0,0026	0,5	105,3

5.10. Estudo da recuperação do íon Pb^{2+} com a adição de bário na amostra água potável

mg L ⁻¹	S ₁	S ₂	S ₃	S _M	s	CV	R%
0	0,3468	0,3443	0,3427	0,3446	0,0021	0,6	69,7
1	0,3612	0,3626	0,3645	0,3628	0,0017	0,5	73,4
10	0,3761	0,3741	0,3786	0,3763	0,0023	0,6	76,1
25	0,5111	0,5150	0,5117	0,5126	0,0021	0,4	103,7
50	0,5088	0,5032	0,5063	0,5061	0,0028	0,6	102,4
100	0,5215	0,5144	0,5162	0,5174	0,0037	0,7	104,7

5.11. Estudo da recuperação do íon Pb^{2+} com a adição de bário na amostra água mineral

mg L ⁻¹	S ₁	S ₂	S ₃	S _M	s	CV	R%
0	0,2877	0,2906	0,2865	0,2883	0,0021	0,7	58,3
1	0,2625	0,2607	0,2641	0,2624	0,0017	0,6	53,1
10	0,4312	0,4376	0,4368	0,4352	0,0035	0,8	88,0
25	0,5073	0,5001	0,5031	0,5035	0,0036	0,7	101,9
50	0,5005	0,5109	0,5044	0,5053	0,0053	1,0	102,2
100	0,5252	0,5228	0,5248	0,5243	0,0013	0,2	106,1

5.12. Estudo da recuperação do íon Pb^{2+} com a adição de bário na amostra Lagoa do Peri

mg L ⁻¹	S ₁	S ₂	S ₃	S _M	s	CV	R%
0	0,2638	0,2616	0,2654	0,2636	0,0019	0,7	53,3
1	0,2691	0,2676	0,2633	0,2667	0,0030	1,1	53,9
10	0,2881	0,2606	0,2576	0,2688	0,0168	6,3	54,4
25	0,2936	0,2877	0,2892	0,2902	0,0031	1,1	58,7
50	0,3424	0,3301	0,3342	0,3356	0,0063	1,9	67,9
100	0,5266	0,5271	0,5227	0,5255	0,0024	0,5	106,3

5.13. Curva de calibração com pré-concentração do íon Pb^{2+}

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
30	0,1467	0,1482	0,1473	0,1474	0,0008	0,5
60	0,2918	0,2952	0,2921	0,2930	0,0019	0,6
90	0,4417	0,4405	0,4429	0,4417	0,0012	0,3
120	0,5806	0,5809	0,5786	0,5800	0,0013	0,2
150	0,7342	0,7299	0,7311	0,7317	0,0022	0,3

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	s
A	0,00208	0,0035
B	0,00485	$3,4 \cdot 10^{-5}$
X	concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	sinal transiente	

$$R = 0,99992$$

$$s = 0,00319 / n = 5$$

5.14. Curva de calibração sem pré-concentração do íon Pb^{2+} com sistema fora de linha

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
750	0,1485	0,1479	0,1495	0,1486	0,0008	0,5
1500	0,2829	0,2821	0,2805	0,2818	0,0012	0,4
2250	0,4139	0,4177	0,4132	0,4149	0,0024	0,6
3000	0,5578	0,5551	0,5521	0,5550	0,0029	0,5
3750	0,6951	0,7044	0,6966	0,6987	0,0050	0,7

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	s
A	0,00778	0,00464
B	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
X	concentrações $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	sinais transientes	

$$R = 0,99984$$

$$s = 0,00443 / n = 5$$

5.15. Curva de calibração sem pré-concentração do íon Pb^{2+} com sistema em de linha

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
750	0,1876	0,1741	0,1767	0,1795	0,0072	4,0
1500	0,3466	0,3488	0,3495	0,3483	0,0015	0,4
2250	0,5255	0,5271	0,5293	0,5273	0,0019	0,4
3000	0,6889	0,6860	0,6841	0,6863	0,0024	0,4
3750	0,8486	0,8617	0,8580	0,8561	0,0068	0,8

Regressão Linear:

$$Y = A + B \cdot X$$

Parâmetros	Valores	s
A	0,01214	0,00529
B	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$
X	concentrações $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	sinais transientes	

$$R = 0,99987$$

$$s = 0,00504 / n = 5$$

5.16. Curva de calibração com pré-concentração do íon Pb^{2+} no sistema padrão

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
30	0,1443	0,1436	0,1457	0,1445	0,0011	0,7
60	0,2922	0,2916	0,2931	0,2923	0,0008	0,3
90	0,4478	0,4522	0,4516	0,4505	0,0024	0,5
120	0,5916	0,5930	0,5955	0,5934	0,0020	0,3
150	0,7477	0,7526	0,7498	0,7500	0,0025	0,3

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	s
A	-0,00749	0,00406
B	0,00504	$4 \cdot 10^{-5}$
X	concentrações $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	sinais transientes	

$$R = 0,9999$$

$$s = 0,00387 / n = 5$$

5.17. Curva de calibração sem pré-concentração do íon Pb^{2+} no sistema padrão

$\mu\text{g L}^{-1}$	S_1	S_2	S_3	S_M	s	CV
250	0,1562	0,1559	0,1569	0,1563	0,0005	0,3
500	0,3254	0,3231	0,3218	0,3234	0,0018	0,6
750	0,4784	0,4763	0,4773	0,4773	0,0011	0,2
1000	0,6353	0,6259	0,6207	0,6273	0,0074	1,2
1250	0,7873	0,7942	0,7861	0,7892	0,0044	0,6

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	s
A	0,00379	0,00536
B	$6,28 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
X	concentrações $\mu\text{g L}^{-1}$	
Y	sinais transientes	

$$R = 0,99984$$

$$s = 0,00511 / n = 5$$